

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 5 febbraio 1911.

P. BLASERNA, Presidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Sulle trasformazioni di Guichard delle superficie applicabili sulle quadriche.* Nota del Socio LUIGI BIANCHI.

1. Nella Memoria premiata: *Sur la déformation des quadriques* ⁽¹⁾ il sig. Guichard, riunendo le sue precedenti ricerche sull'argomento, assegna due diversi gruppi di trasformazioni per le deformate delle quadriche generali.

Le trasformazioni del primo gruppo richiedono l'integrazione di una equazione differenziale di Riccati e successive quadrature. Per quelle del secondo gruppo occorre un'operazione analitica più complicata (ricerca di un determinante ortogonale del 4° ordine note le rotazioni) accompagnata ancora da successive quadrature.

In quali relazioni stanno queste trasformazioni di Guichard con quelle B_k per congruenze W da me costruite? A questa domanda, posta giustamente dal sig. Darboux nel suo rapporto ⁽²⁾, siamo ora in grado, per quanto almeno concerne le trasformazioni di Guichard del primo gruppo, di rispondere completamente.

Dal confronto di miei risultati anteriori con quelli ottenuti dal sig. Servant in due Note recenti ⁽³⁾ si ottiene infatti il teorema seguente:

A) *Ogni trasformazione di Guichard del primo gruppo si risolve in due successive trasformazioni elementari B_k, B'_k col medesimo valore della*

⁽¹⁾ Mémoires des Savants étrangers, t. 34 (1909).

⁽²⁾ Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, t. 147 (7 déc. 1908), pp. 1104-1109.

⁽³⁾ *Sur les transformations des surfaces applicables sur les surfaces du second degré* (Comptes Rendus, 12 et 27 décembre 1910).

costante k e di classe opposta; viceversa la composizione di due tali trasformazioni B_k, B'_k dà sempre luogo ad una trasformazione di Guichard.

Nelle pubblicazioni sopra citate il sig. Servant dimostra come le trasformazioni di Guichard del primo gruppo equivalgano alle trasformazioni D_m , da me introdotte nel 1905 ⁽¹⁾ come casi particolari delle trasformazioni di Darboux delle superficie isoterme.

Ma, nelle mie ricerche sulla deformazione delle quadriche, lo studio di queste D_m non fu che un primo passo per arrivare alle trasformazioni B_k per congruenze W , che io riguardo come le vere trasformazioni elementari della teoria. E già nella prefazione alla mia Memoria: *Théorie des transformations des surfaces applicables sur les quadriques générales* ⁽²⁾ avevo indicato che ogni trasformazione D_m si sdoppia nel prodotto di due B_k (cfr. ivi, n. XII dell'*Aperçu*). Precisando ora il modo di composizione e confrontando coi risultati del sig. Servant, si ottiene appunto il teorema A), che qui stabiliremo per via alquanto diversa.

2. Sia S_1 una qualunque deformata della quadrica fondamentale Q , e sia S_2 un'altra tale deformata ottenuta da S_1 con una trasformazione G di Guichard del primo gruppo. Le proprietà caratteristiche della trasformazione G , quali si rilevano dalla Memoria del Guichard (cfr. anche Servant, loc. cit.), sono le seguenti:

a) Fra i punti delle due superficie S_1, S_2 è stabilita una corrispondenza che conserva i sistemi coniugati.

b) Al sistema coniugato permanente (u, v) di S_1 corrisponde sopra S_2 il sistema (u, v) coniugato permanente ⁽³⁾.

c) Le tangenti in punti corrispondenti di S_1, S_2 alle linee (u) o alle linee (v) si incontrano.

Cerchiamo dapprima se, componendo due convenienti trasformazioni elementari B_k , si può ottenere una trasformazione colle proprietà a) b) c), che sarà allora una trasformazione di Guichard. In questo dobbiamo tener presente che ogni deformata S di Q dà luogo, per trasformazioni B_k , ad una doppia infinità di superficie trasformate. La prima costante k è quella che fissa la quadrica Q' omofocale a Q , la seconda dipende dalla direzione (arbitraria) assegnata ad un raggio iniziale della corrispondente congruenza W . Si ricordi inoltre che le trasformazioni B_k si distinguono in due classi opposte, appartenendo le prime ad uno dei sistemi di generatrici di Q , le seconde al secondo.

⁽¹⁾ Vedi *Ricerche sulle superficie isoterme e sulla deformazione delle quadriche* (Annali di matematica, serie 3^a, t. XI).

⁽²⁾ Savants étrangers, t. 34 (1909).

⁽³⁾ Per sistema coniugato permanente (u, v) di una deformata S della quadrica Q intendiamo quel sistema che resta coniugato quando S si applica sopra Q .

Ciò posto, ad una deformata iniziale S di Q applichiamo due trasformazioni B_k, B'_k corrispondenti alla medesima costante k (alla medesima quadrica omofocale Q') ma di classe opposta, e dimostriamo: *Le due superficie S_1, S_2 così derivate da S sono trasformate di Guichard l'una dell'altra.*

Intanto poichè le trasformazioni B_k conservano i sistemi coniugati, e fra questi quelli permanenti, è manifesto che nella corrispondenza fra i punti di S_1, S_2 le condizioni *a*) e *b*) sono verificate. Se ammettiamo per un momento che anche la *c*) sia soddisfatta (v. n. 3), vediamo che nel passaggio da S_1 ad S_2 abbiamo una trasformazione G di Guichard. Ora questo passaggio si può scindere nei due successivi da S_1 ad S per mezzo di una B_k , poi da S ad S_2 con una B'_k , onde la nostra G risulta dal comporre le due elementari B_k, B'_k , ciò che esprimiamo colla relazione simbolica

$$(I) \quad G = B_k, B'_k.$$

Osserviamo poi che, entrando nella prima B_k una costante arbitraria (oltre k), ed una nuova nell'altra B'_k , la G composta secondo la (I) viene a dipendere da due costanti arbitrarie, e pel modo come queste vi entrano può identificarsi con una di qualunque trasformazione di Guichard, come viene asserito nella proposizione A).

Un'altra via per arrivare alla medesima conclusione consiste nel considerare due delle superficie isoterme (speciali) Σ_1, Σ_2 , che la costruzione di Darboux associa alle deformate S_1, S_2 della quadrica, e nel dimostrare che Σ_1, Σ_2 sono le due falde di un involuppo *conforme* di sfere. Così la trasformazione D_m che conduce da Σ_1 a Σ_2 , ed alla quale equivale secondo Servant la trasformazione G di Guichard, resta decomposta in due B_k elementari.

3. Ritornando alla prima dimostrazione del teorema A), resta ancora da provare che per le due superficie S_1, S_2 , dedotte rispettivamente da S con una B_k e con una B'_k , ha luogo la proprietà *c*). Riserbandò la trattazione del caso delle quadriche a centro ad altra pubblicazione, ove si daranno altresì ulteriori sviluppi relativi al teorema di permutabilità, mi limito qui ad indicare la dimostrazione pel caso dei paraboloidi (¹).

Ricorriamo per ciò alle formole delle trasformazioni per le deformate ad esempio del paraboloide iperbolico stabilito negli Annali di matematica

(¹) Una dimostrazione affatto analoga a quella che segue nel testo per le deformate dei paraboloidi si può trarre per le superficie pseudosferiche (deformate della sfera immaginaria) dalle formole per la composizione delle trasformazioni di Bäcklund date al § 388, vol. II delle mie *Lezioni*. Così si dimostra: *Se le superficie pseudosferiche S_1, S_2 derivano da una medesima S per trasformazioni opposte di Bäcklund $B_\sigma, B_{-\sigma}$, le tangenti alle linee di curvatura corrispondenti di S_1, S_2 si incontrano.* E si osservi che qui le linee di curvatura danno appunto il sistema coniugato permanente.

1906 ⁽¹⁾, particolarmente ai paragrafi 9 e 20 di questa Memoria. Sia S una deformata del paraboloide, S_1 una sua trasformata per la trasformazione B_σ , ed $\bar{S}_1$ un'altra trasformata di S per la $B_{-\sigma}$, che corrisponde appunto alla medesima quadrica omofocale come la B_σ , ma al sistema opposto di generatrici. Colle notazioni del § 20, Mem. cit., avremo per la superficie S_1

$$(1) \quad x_1 = a + \frac{1}{k} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda} \frac{\partial x}{\partial u} + \frac{\mu_1}{\mu} \frac{\partial x}{\partial v} \right)$$

$$(2) \quad \begin{cases} \frac{\partial x_1}{\partial u} = L \frac{\partial x}{\partial u} + M \frac{\partial x}{\partial v} + \frac{1}{k} \frac{1/\sqrt{pq}}{1/H} \mu \lambda_1 \cdot X \\ \frac{\partial x_1}{\partial v} = P \frac{\partial x}{\partial u} + Q \frac{\partial x}{\partial v} + \frac{1}{k} \frac{1/\sqrt{pq}}{1/H} \lambda \mu_1 \cdot X, \end{cases}$$

dove L, M, P, Q hanno i valori dati dalle (67) § 20, Mem. cit. E formole come le precedenti avremo per la $\bar{S}_1$, per la quale indicheremo le quantità corrispondenti con

$$\bar{x}_1, \bar{\lambda}_1, \bar{\mu}_1, \dots, \bar{L}, \bar{M}, \bar{P}, \bar{Q}, \dots$$

Ora il sistema (u, v) è appunto, tanto sulla S_1 che sulla $\bar{S}_1$, il sistema coniugato permanente, e per verificare che ha luogo la proprietà c) n. 2 basta provare che si annullano i due determinanti

$$\begin{vmatrix} x_1 - \bar{x}_1 & y_1 - \bar{y}_1 & z_1 - \bar{z}_1 \\ \frac{\partial x_1}{\partial u} & \frac{\partial y_1}{\partial u} & \frac{\partial z_1}{\partial u} \\ \frac{\partial x_1}{\partial v} & \frac{\partial y_1}{\partial v} & \frac{\partial z_1}{\partial v} \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} x_1 - \bar{x}_1 & y_1 - \bar{y}_1 & z_1 - \bar{z}_1 \\ \frac{\partial x_1}{\partial v} & \frac{\partial y_1}{\partial v} & \frac{\partial z_1}{\partial v} \\ \frac{\partial x_1}{\partial u} & \frac{\partial y_1}{\partial u} & \frac{\partial z_1}{\partial u} \end{vmatrix}.$$

Colle formole citate l'annullarsi di questi due determinanti equivale alle due relazioni

$$\begin{vmatrix} \lambda_1 - \bar{\lambda}_1 & \mu_1 - \bar{\mu}_1 \\ \bar{A} - A & C - \bar{C} \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} \lambda_1 - \bar{\lambda}_1 & \mu_1 - \bar{\mu}_1 \\ \bar{B} - B & D - \bar{D} \end{vmatrix} = 0$$

e queste, ricorrendo alle formole (35) § 9, Mem. cit., equivalgono all'unica

$$(3) \quad \begin{vmatrix} A - \bar{A} & B - \bar{B} \\ C - \bar{C} & D - \bar{D} \end{vmatrix} = 0.$$

⁽¹⁾ Teoria delle trasformazioni delle superficie applicabili sui paraboloidi.

Se si prendono gli effettivi valori di A, B, C, D dati dalle (33) § 9, Mem. cit., dai quali si deducono quelli di $\bar{A}, \bar{B}, \bar{C}, \bar{D}$ cangiando σ in $-\sigma$ e θ_1 in $\bar{\theta}_1$, si verifica subito che il determinante (3) si annulla, e la proprietà c) risulta stabilita.

4. Riprendiamo in generale la considerazione di una deformata S della quadrica Q e di due sue trasformate S_1, S_2 per mezzo delle B_k, B'_k . Sappiamo dal teorema di permutabilità che esiste una quarta deformata S' legata alla S_1 da una B'_k di seconda specie, ed alla S_2 da una B_k di prima specie (¹). Ora la coppia (S, S') si trova nelle medesime condizioni della (S_1, S_2) ; vediamo quindi che: *Ogni coppia (S_1, S_2) di deformate della quadrica Q legate da una trasformazione G di Guichard individua una tale seconda coppia (S, S') ; le quattro deformate S, S_1, S_2, S' formano una quaderna del teorema di permutabilità, corrispondente al caso particolare di due trasformazioni B_k colla stessa costante k e di classe opposta.*

Si può dire insomma che, nel metodo di Guichard, fra le quattro deformate luogo dei vertici del quadrilatero del teorema di permutabilità viene diretta l'attenzione soltanto sopra due superficie luogo di due vertici opposti. Invece la considerazione di tutte quattro le superficie e del passaggio da una qualunque di esse ad un'altra *contigua* conduce alle trasformazioni elementari B_k .

5. Fra le trasformazioni G di Guichard del primo gruppo ve ne ha una che l'autore ottiene per mezzo delle così dette *congruenze* $K, 2O$ e sulle cui proprietà geometriche egli richiama particolarmente l'attenzione (Mémoire, p. 2, et Rapport de M. Darboux, p. 1107). È facile riconoscere che queste particolari trasformazioni G corrispondono, nella formola di decomposizione (I), al caso in cui la quadrica omofocale Q' appartenente alle due trasformazioni componenti, si riduce ad una delle coniche focali, cioè al caso in cui le B_k, B'_k sono trasformazioni singolari.

Si consideri infatti una deformata S della quadrica Q e le sue ∞^1 trasformate S_1 per mezzo di una trasformazione singolare B_k , appartenente ad una conica focale C . Il luogo dei punti M_1 della S_1 , corrispondenti ad un medesimo punto M di S , è una retta r nel piano tangente in M alla S , precisamente quella in cui, quando Q rotola sopra S e viene a toccare S in M , il piano della conica C viene ad intersecare il detto piano tangente. Di più i piani tangenti nei punti M_1 della retta r alle S_1 involuppano il cono che da M proietta la conica focale C , trascinata nel rotolamento. In fine risulta da un teorema generale di Darboux (*Leçons*, t. IV, pag. 135) che le sviluppabili delle congruenze delle rette r corrispondono al sistema coniugato permanente di S , quindi anche a quello di una qualunque S_1 ;

(¹) Soltanto nel caso del n. seguente di trasformazioni B_k singolari la S' coincide con S .

le dette sviluppabili segano adunque ciascuna superficie S_1 nel suo sistema coniugato permanente. Queste sono in sostanza le proprietà caratteristiche di queste speciali trasformazioni di Guichard, che fanno passare da una di queste deformate S_1 ad un'altra. Possiamo dunque dire:

Le trasformazioni di Guichard per congruenze K , 2O risultano dal comporre due trasformazioni B_k singolari corrispondenti alla medesima conica focale.

6. Le considerazioni sopra esposte pongono, mi sembra, sufficientemente in luce le relazioni delle trasformazioni G di Guichard del primo gruppo, colle mie B_k per congruenze W , e confermano che queste ultime compiono l'ufficio di trasformazioni elementari.

Se si confrontano i due metodi di trasformazione, quello per trasformazioni G coll'altro per le B_k , applicati ad una deformata iniziale qualunque S di una quadrica, è ben chiaro che il primo dà solo una piccola parte delle superficie trasformate ottenute col secondo, ed invero quelle soltanto che risultano dal comporre coppie di trasformazioni B_k , le due di ciascuna coppia appartenendo inoltre alla medesima quadrica omofocale ed a sistemi opposti di generatrici. In particolare, confrontando i due metodi nel caso che la quadrica Q sia una sfera (immaginaria) e le trasformazioni elementari considerate siano le complementari, vediamo che il primo metodo porta ad eseguire solo potenze della trasformazione complementare con esponente pari.

Restano per altro ancora da considerare le trasformazioni di Guichard del secondo gruppo, delle cui eventuali relazioni colle B_k nulla è noto finora. Ritengo probabile che anche queste debbano risolversi in prodotti di trasformazioni B_k ; ma alla loro natura analitica più complicata deve corrispondere un modo più complesso di decomposizione in trasformazioni elementari.

Fisica-matematica. — *Sulla distribuzione dell'elettricità in equilibrio nei conduttori.* Nota del Corrisp. E. ALMANZI.

1. Aggiungo ad una Nota di ugual titolo pubblicata in questi Rendiconti (a. 1910, 2° sem., fasc. 11°) alcune osservazioni le quali permettono di dare al problema ivi considerato una risoluzione ancora più semplice.

Si avevano due superficie chiuse, σ e σ_0 , questa contenuta nell'interno di quella, e si trattava di distribuire sulla superficie esterna σ una massa M in modo che in tutto lo spazio S_0 , limitato da σ_0 , la grandezza della forza risultasse inferiore od uguale ad un numero assegnato ϵ .

Abbiamo perciò considerata una terza superficie τ , compresa fra σ e σ_0 , non avente, nè con σ nè con σ_0 , punti a comune; ed abbiamo detto q il potenziale di una massa uguale ad M situata sulla superficie τ . Questa massa M poteva essere distribuita in modo arbitrario; ma noi stabiliremo

ora che essa sia concentrata in un punto Q_0 di τ ; e introdotta, come nella Nota precedente, la quantità

$$A = \int_S \Delta \varphi dS,$$

supporremo di determinare la posizione di Q_0 in maniera che A assume il valore *minimo*.

Dal potenziale φ siamo passati al potenziale φ_1 ponendo $\varphi_1 = \varphi - ap$, ove a denota una costante, p il potenziale di due masse $+1$ e -1 , situata in due punti Q e Q' di τ . Dunque φ_1 sarà il potenziale di *tre* masse, M , $-a$ e $+a$, situate in tre punti, Q_0 , Q e Q' , di τ . Il potenziale successivo φ_2 sarà dovuto a *cinque* masse situate in altrettanti punti di τ ; e così di seguito. In generale, il potenziale φ_i sarà dovuto a $2i + 1$ masse situate in $2i + 1$ punti di τ . E la somma algebrica di queste masse sarà sempre uguale ad M .

Determinate convenientemente la costante a , la coppia di punti Q e Q' , e le successive costanti e coppie di punti analoghe, si è veduto che per un valore di i abbastanza grande, la massa M , distribuita sulla superficie σ con densità

$$h_i = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial \varphi_i}{\partial n} \quad (n = \text{norm. est.}),$$

dà luogo ad una forza la cui grandezza in nessun punto di S_0 è superiore ad ε .

Ora mostrerò che, dato ε , si può determinare *a priori* un numero intero I per il quale è soddisfatta questa condizione, che esiste un numero intero $i \leq I$ a cui corrisponde un potenziale φ_i , e quindi una distribuzione della massa M sulla superficie σ (con densità h_i) che nello spazio S_0 dà luogo ad una forza non superiore, in alcun punto, ad ε .

Si presenta allora naturalmente un procedimento più semplice per la risoluzione del problema. Invece di calcolare tutti i potenziali $\varphi, \varphi_1, \varphi_2$, ecc., consideriamo senz'altro un potenziale, che diremo Φ , dovuto a $K = 2I + 1$ masse, la cui somma sia uguale ad M , situate in K punti di τ ; e posto

$$H = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial \Phi}{\partial n},$$

determiniamo i valori e le posizioni di queste K masse in maniera che la forza F , dovuta alla massa M distribuita sulla superficie σ con densità H , risulti, in tutto lo spazio S_0 , uguale ad ε , o minore. Ciò è possibile. Infatti, essendo $i \leq I$, e quindi $2i + 1 \leq 2I + 1$, si potrà, per esempio, supporre che soltanto $2i + 1$, delle $2I + 1$ masse da cui ha origine la densità H , siano diverse da zero, e che esse abbiano precisamente quei valori e quelle posizioni a cui corrisponde la densità h_i .

Non conoscendosi il numero i (di cui si sa soltanto che è ≤ 1), per esser certi che la condizione $F \leq \varepsilon$ risulti verificata, stabiliremo di dare alle K masse da cui ha origine la densità H , valori e posizioni tali che nello spazio S_0 il massimo valore della forza F sia il più piccolo possibile.

Il problema si riduce così a determinare il numero intero I , e con esso l'altro numero intero K .

2. Consideriamo la formula (4) della Nota precedente, e le successive I analoghe, I rappresentando per ora un numero intero qualunque:

$$\begin{aligned} A_1 &= A - \alpha, \\ A_2 &= A_1 - \alpha_1, \\ &\dots \dots \dots \\ A_{I+1} &= A_I - \alpha I. \end{aligned}$$

Sommando membro a membro avremo:

$$\begin{aligned} A_{I+1} &= A - (\alpha + \alpha_1 + \dots + \alpha I), \\ \text{ovvero:} \quad \alpha + \alpha_1 + \dots + \alpha I &= A - A_{I+1}; \end{aligned}$$

d'onde si deduce, poichè A_{I+1} è una quantità (come A , A_1 , ecc.) essenzialmente positiva:

$$\alpha + \alpha_1 + \dots + \alpha I < A.$$

Da questa disuguaglianza segue che almeno una delle $I + 1$ quantità positive (v. Nota precedente) $\alpha, \alpha_1, \dots, \alpha I$, deve essere minore di $\frac{A}{I+1}$. Sia

$$(1) \quad \alpha_i < \frac{A}{I+1},$$

ove i rappresenti un numero intero $\leq I$ (od anche lo zero, intendendosi che α_0 sia uguale ad α). Ricordiamo poi la formula (9) della Nota prec.:

$$(2) \quad D_i^2 < \frac{L}{16\pi^2} \alpha_i,$$

nella quale L denota il limite superiore della quantità $\int_S \Delta p dS$, D_i la differenza fra il massimo e il minimo valore che assume sopra τ il potenziale V_i dovuto alla massa M distribuita sulla superficie σ con densità h_i . Dalle disuguaglianze (1) e (2) deduciamo l'altra:

$$D_i^2 < \frac{LA}{16\pi^2(I+1)}.$$

Sia η un numero positivo, al quale assegneremo più avanti il valore. E supponiamo il numero intero I così grande che si abbia:

$$(3) \quad \frac{LA}{16\pi^2(I+1)} \leq \eta^2.$$

Sarà $D_i^2 \leq \eta^2$, quindi $D_i \leq \eta$. Diciamo G_i il valore del potenziale U_i in un punto qualunque dello spazio T limitato dalla superficie τ ; e poniamo $U_i = G_i + u_i$. Il valore assoluto di u_i sarà minore di η , o al più uguale, in tutto lo spazio T .

Se ϱ rappresenta la minima distanza fra le superficie σ_0 e τ , un punto qualunque P_0 appartenente allo spazio S_0 limitato da σ_0 potremo considerarlo come centro di una sfera di raggio ϱ tutta contenuta entro τ . Consideriamo nel punto P_0 la forza F_i dovuta alla massa M distribuita sulla superficie σ con densità h_i . Le sue componenti sono le derivate di U_i , ossia quella di u_i , rispetto alle coordinate x, y, z , cambiate di segno. Noi potremo quindi esprimere F_i mediante i valori che assume u_i sulla superficie della sfera. Essendo $|u_i| \leq \eta$, sarà nel punto P_0 , e per conseguenza in un punto qualunque di S_0 ,

$$F_i \leq E\eta,$$

ove E rappresenta una quantità (dipendente solo da ϱ) che sarebbe facile calcolare ricordando la formula di risoluzione del problema di Dirichlet per la sfera: ciò che, per brevità, tralascio.

Ora fissiamo il valore di η . Prendiamo $\eta = \frac{\varepsilon}{E}$, ossia $E\eta = \varepsilon$. Sarà, in tutto lo spazio S_0 , $F_i \leq \varepsilon$. E la condizione (3) diventerà:

$$(4) \quad \frac{LA}{16\pi^2(I+1)} \leq \frac{\varepsilon^2}{E^2}.$$

Basta dunque assumere un numero intero I così grande che soddisfi alla condizione precedente, per esser certi dell'esistenza di un altro numero intero $i \leq I$ a cui corrisponde una distribuzione della massa M sulla superficie σ che in tutti i punti di S_0 dà luogo ad una forza $F_i \leq \varepsilon$.

3. Introduciamo il numero intero $K = 2I + 1$: la condizione (4) potrà scriversi:

$$\frac{LA}{8\pi^2(K+1)} \geq \frac{\varepsilon^2}{E^2};$$

od anche:

$$K \geq \frac{LAE^2}{8\pi^2\varepsilon^2} - 1.$$

E converrà supporre che K rappresenti il più piccolo numero intero che soddisfa a questa condizione.

Ricordando le cose dette nel § 1 possiamo dunque concludere che per la risoluzione del problema proposto si deve:

1°, *determinare il numero intero K ;*

2°, *distribuire sulla superficie τ , compresa fra σ e σ_0 , K masse, la cui somma sia uguale ad M , in modo che, detto Φ il loro potenziale, e posto $H = -\frac{1}{4\pi} \frac{\partial \Phi}{\partial n}$, nello spazio S_0 il massimo valore della forza F dovuto alla massa M distribuita sulla superficie σ con densità H sia il più piccolo possibile.*

Saremo allora certi che in tutto lo spazio S_0 risulterà $F \leq \varepsilon$.

Fisica-Matematica. — *Sopra un particolare fenomeno di diffusione.* Nota del Corrispondente ANTONIO GARBASSO.

Patologia vegetale. — *La Moria dei castagni (mal dell'inchostro). Osservazioni critiche alla Nota dei signori Griffon e Maublanc.* Nota del Socio G. BRIOSI e di R. FARNETI.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Sulla formola di Stokes che serve a determinare la forma del Geoide.* Nota I di A. SIGNORINI, presentata dal Socio P. PIZZETTI.

In questa Nota ci proponiamo di dimostrare rigorosamente la formola di Stokes che serve a determinare la forma del Geoide, supposto poco differente da una sfera S_1 , quando siano note le anomalie che la gravità osservata alla superficie del Geoide presenta rispetto ai valori teorici, supposti noti, che le competerebbero se il Geoide coincidesse con una superficie S di riferimento fissata, anch'essa poco differente dalla sfera S_1 .

La dimostrazione originale di Stokes manca di rigore; ed anche la dimostrazione del prof. Pizzetti ⁽¹⁾, come egli stesso ci ha fatto osservare,

⁽¹⁾ *Intorno alla determinazione teorica della gravità alla superficie terrestre.* Atti d. R. Acc. delle Scienze di Torino, vol. XXXI.

lascia qualche dubbio sulla validità della formola in questione, finchè non si provi che, indicando, secondo il solito, con θ, v e θ', v' le coordinate polari sferiche di due punti della sfera di raggio 1, la serie

$$(1) \quad \sum_{\frac{1}{2}}^{\infty} \frac{2n+1}{n-1} P_n(\theta, v; \theta', v') f(\theta', v')$$

— ove i P_n sono i soliti coefficienti di Laplace, e $f(\theta', v')$ è una funzione di θ', v' indipendente da n e finita, continua, e, se occorre, soddisfacente anche ad altre condizioni di regolarità — considerata come funzione di θ', v' , è integrabile termine a termine sulla sfera di raggio 1.

1. La serie (1), quando al sistema di coordinate (θ', v') si sostituisca un nuovo sistema di coordinate polari sferiche (γ, ω) col polo nel punto (θ, v) , posto $f(\theta', v') = F(\gamma, \omega)$, prende la forma

$$\sum_{\frac{1}{2}}^{\infty} \frac{2n+1}{n-1} P_n(\cos \gamma) F(\gamma, \omega).$$

D'altra parte la serie

$$\sum_{\frac{1}{2}}^{\infty} \frac{2n+1}{n-1} P_n(\cos \gamma)$$

è convergente, ed anzi (v. Pizzetti, Nota cit., § 5) facilmente se ne trova la forma che è data da

$$\Phi(\cos \gamma) = \operatorname{cosec} \frac{\gamma}{2} + 1 - 5 \cos \gamma - 6 \sin \frac{\gamma}{2} + 3 \cos \gamma \log \left(\sin \frac{\gamma}{2} - \sin^2 \frac{\gamma}{2} \right).$$

Posto

$$\cos \gamma = x$$

$$\int_0^{2\pi} F(\gamma, \omega) d\omega = \psi(x),$$

avremo dunque certamente, indicando, secondo il solito, con $X_n(x)$ i coefficienti di Legendre,

$$\int_0^{2\pi} d\omega \left\{ \sum_{\frac{1}{2}}^{\infty} \frac{2n+1}{n-1} P_n(\theta v; \theta' v') f(\theta' v') \right\} = \sum_{\frac{1}{2}}^{\infty} \frac{2n+1}{n-1} X_n(x) \psi(x),$$

ove la $\psi(x)$ potrà supporre, oltre che finita e continua, anche dotata di un numero finito di oscillazioni in tutto l'intervallo $(-1, 1)$ in cui può variare x .

Ora si dimostra senza difficoltà⁽¹⁾ che si ha

$$\frac{2n+1}{2} \int_{-1}^1 \Phi(x) X_n(x) dx = \begin{cases} 0 & \text{se } n < 2 \\ \frac{2n+1}{n-1} & \text{se } n \geq 2. \end{cases}$$

La possibilità di integrare termine a termine la serie (1) resterà dunque provata una volta dimostrato il teorema seguente:

(¹) Poniamo

$$d_{\xi, x} = \sqrt{1 + \xi^2 - 2\xi x} :$$

avremo allora, come è ben noto,

$$(\alpha) \quad \frac{1}{d_{\xi, x}} - 1 - \xi x = \sum_2^{\infty} \xi^n X_n(x).$$

e quindi anche, almeno se $|\xi| < 1$,

$$(\beta) \quad \int_0^{\xi} \left(\frac{1}{d_{\xi', x}} - 1 - \xi' x \right) \frac{d\xi'}{\xi'^2} = \sum_2^{\infty} \frac{X_n(x)}{n-1} \xi^{n-1}.$$

Ma, essendo la serie $\sum_2^{\infty} \frac{X_n(x)}{n-1}$ per $x \neq 1$ sempre convergente, sarà pure

$$\int_0^1 \left(\frac{1}{d_{\xi', x}} - 1 - \xi' x \right) \frac{d\xi'}{\xi'^2} = \sum_2^{\infty} \frac{X_n(x)}{n-1},$$

e quindi

$$\begin{aligned} \Phi(x) &= \sum_2^{\infty} \frac{2n+1}{n-1} X_n(x) = 2 \sum_2^{\infty} X_n(x) + 3 \sum_2^{\infty} \frac{X_n(x)}{n-1} = \\ &= 2 \left(\frac{1}{d_{1, x}} - 1 - x \right) + 3 \int_0^1 \left(\frac{1}{d_{\xi', x}} - 1 - \xi' x \right) \frac{d\xi'}{\xi'^2}. \end{aligned}$$

D'altra parte dalle (α) (β) segue immediatamente, per $|\xi| < 1$,

$$\begin{aligned} \frac{2n+1}{2} \int_{-1}^1 X_n(x) \left(\frac{1}{d_{\xi, x}} - 1 - \xi x \right) dx &= \begin{cases} 0 & \text{se } n < 2 \\ \xi^n & \text{se } n \geq 2 \end{cases} \\ \frac{2n+1}{2} \int_{-1}^1 X_n(x) dx \int_0^{\xi} \left(\frac{1}{d_{\xi', x}} - 1 - \xi' x \right) \frac{d\xi'}{\xi'^2} &= \begin{cases} 0 & \text{se } n < 2 \\ \frac{\xi^{n-1}}{n-1} & \text{se } n \geq 2 \end{cases} \end{aligned}$$

e di più facilmente si vede che

$$\begin{aligned} \lim_{\xi \rightarrow 1} \int_{-1}^1 X_n(x) \left(\frac{1}{d_{\xi, x}} - 1 - \xi x \right) dx &= \int_{-1}^1 X_n(x) \left(\frac{1}{d_{1, x}} - 1 - x \right) dx \\ \lim_{\xi \rightarrow 1} \int_{-1}^1 X_n(x) dx \int_0^{\xi} \left(\frac{1}{d_{\xi', x}} - 1 - \xi' x \right) \frac{d\xi'}{\xi'^2} &= \int_{-1}^1 X_n(x) dx \int_0^1 \left(\frac{1}{d_{\xi', x}} - 1 - \xi' x \right) \frac{d\xi'}{\xi'^2}. \end{aligned}$$

Sarà dunque infine

$$\begin{aligned} \frac{2n+1}{2} \int_{-1}^1 \Phi(x) X_n(x) dx &= (2n+1) \int_{-1}^1 X_n(x) \left(\frac{1}{d_{1, x}} - 1 - x \right) dx + \\ &+ \frac{3}{2} (2n+1) \int_{-1}^1 X_n(x) dx \int_0^1 \left(\frac{1}{d_{\xi', x}} - 1 - \xi' x \right) \frac{d\xi'}{\xi'^2} = \begin{cases} 0 & \text{se } n < 2 \\ \frac{2n+1}{n-1} & \text{se } n \geq 2 \end{cases} \end{aligned}$$

c. d. d.

Sia $f(x)$ una funzione di x nell'intervallo $(-1, 1)$, la quale:

1°) è sempre finita e continua insieme alla sua derivata prima $f'(x)$, fatta eccezione al più pel punto $x = 1$ ove, m essendo un numero determinato < 1 , $f(x)$ diviene infinita di ordine non superiore a $\frac{1}{(1-x)^{1+m}}$ ⁽¹⁾;

2°) presenta nell'intervallo totale $(-1, 1)$ un numero finito di oscillazioni.

Sia poi $\psi(x)$ una funzione di x che nell'intervallo $(-1, 1)$ soddisfa alle condizioni di Dirichlet.

Avremo allora, per $-1 \leq c \leq 1$,

$$(2) \quad \int_c^1 f(x) \psi(x) dx = \sum_0^{\infty} \frac{2n+1}{2} \int_{-1}^1 f(\alpha) X_n(\alpha) d\alpha \int_c^1 \psi(x) X_n(x) dx.$$

Non sarebbe difficile vedere che questo teorema non è un caso ben particolare del teorema del prof. Dini ⁽²⁾ relativo all'integrazione termine a termine delle serie di funzioni H soddisfacenti all'equazione differenziale lineare del 2° ordine dipendente da un parametro

$$\frac{d}{dx} \left[K(x) \frac{dH}{dx} \right] + [F(x) \nu(x) + F_1(x)] H = 0.$$

Nondimeno, siccome le considerazioni che valgono a dimostrare tale teorema del prof. Dini si riducono ben semplici nel caso particolare in questione, noi daremo per intero la dimostrazione della formola (2).

2. Cominciamo dal porre in evidenza una proprietà dell'integrale

$$\int_0^t \left[\sum_0^n \frac{2i+1}{2} X_i(x) X_i(x+t') \right] dt'$$

che è essenziale per quanto segue.

Posto, per brevità di scrittura,

$$\varphi(t, x, h_n) = \sum_0^n \frac{2i+1}{2} X_i(x) X_i(x+t),$$

servendosi della nota formola ricorrente

$$(i+1) X_{i+1} - (2i+1) x X_i + i X_{i-1} = 0,$$

(1) Ciò che porta in particolare che $f(x)$, se diviene infinita per $x = 1$, lo diviene d'ordine non superiore a $\frac{1}{(1-x)^m}$ e quindi resta atta all'integrazione insieme alla funzione dei suoi valori assoluti.

(2) Dini. *Sviluppi in serie di funzioni H che soddisfano all'equazione del 2° ordine*: $\frac{d}{dx} \left(K \frac{dH}{dx} \right) + [F(x) \nu(x) + F_1(x)] H = 0$ (pp. 186 e segg.).

si trova subito:

$$\varphi(t, x, h_n) = \frac{n+1}{2} \frac{X_{n+1}(x+t) X_n(x) - X_{n+1}(x) X_n(x+t)}{t}.$$

Di qui, servendosi del 2° teorema del valor medio, e della nota formola

$$\int_p^q X_n(x) dx = \int_p^q \frac{X_{n+1}(x) - X_{n-1}(x)}{2n+1} dx,$$

si deduce immediatamente che se t_1, t_2 sono due valori di t diversi da zero e dello stesso segno, se indichiamo con ε un numero positivo tale che sia contemporaneamente

$$\varepsilon < |t_1|, \quad \varepsilon < |t_2|,$$

avremo

$$\int_{t_1}^{t_2} \varphi(t, x, h_n) dt < \frac{1}{\varepsilon} X_n(x) \frac{n+1}{2n+3} + \frac{1}{\varepsilon} X_{n+1}(x) \frac{n+1}{2n+1}.$$

Di più, in base alla formola ora ricordata si vede che si ha

$$\begin{aligned} \int_0^{1-x} \varphi(t, x, h_n) dt &= \frac{1}{2} - \frac{1}{2} X_n(x) X_{n+1}(x) \\ \int_0^{-1-x} \varphi(t, x, h_n) dt &= -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} X_n(x) X_{n+1}(x). \end{aligned}$$

Possiamo dunque concludere che: *passato un numero ε positivo, piccolo ad arbitrio, se facciamo variare x tra $-1+\varepsilon$ e $1-\varepsilon$ e contemporaneamente t fra $-1-x$ e $x-\varepsilon$ e tra $x+\varepsilon$ e $1-\varepsilon$, al crescere indefinito di n l'integrale*

$$\int_0^t \varphi(t', x, h_n) dt'$$

convergerà in egual grado verso il suo limite per $n = \infty$ (che sarà $\pm \frac{1}{2}$, secondochè $t \gtrless 0$).

È inoltre ben noto ⁽¹⁾ che, qualunque siano i valori dati ad x, n, t , l'integrale in questione si mantiene sempre inferiore a un numero finito.

3. Premesso tutto questo, veniamo a dimostrare la formola (2). Fissato un numero ε positivo piccolo ad arbitrio, indichiamo con M_ε il massimo della funzione $f_1(x)$ dei valori assoluti di $f(x)$ nell'intervallo $(-1, 1-\varepsilon)$, moltiplicato pel numero delle oscillazioni di $f(x)$ nell'intervallo totale $(-1, 1)$.

Indichiamo inoltre in generale con $\frac{1}{2} \sigma_\alpha^{(n)}$ il limite superiore dei valori assoluti della differenza

$$\frac{1}{2} - \left| \int_0^t \varphi(t', x, h_n) dt' \right|,$$

⁽¹⁾ V. ad es. Dini, *Serie di Fourier*, § 116.

quando x varia tra $-1 + a$ e $1 - a$, e contemporaneamente t varia tra $-1 - x$ e $1 - x$, mantenendosi discosto da x più di a ;

con J_b il valore di $\int_{1-b}^1 f_1(x) dx$.

Di più indichiamo con K il limite superiore dei valori assoluti di $\int_{t_1}^{t_2} \varphi(t, x, h_n)$ per tutti i valori che possono darsi a t_1, t_2, x, n ; con N il limite superiore dei valori di $\psi(x)$ nell'intervallo $(-1, 1)$, moltiplicato pel numero delle oscillazioni di $\varphi(x)$ nell'intervallo stesso; con θ una quantità che in valore assoluto non supera l'unità.

Infine, $x = k$ essendo un punto determinato e del resto, qualunque, interno all'intervallo $(c, 1)$, indichiamo con $\bar{M}$ il massimo di $f_1(x)$ nell'intervallo $(-1, k)$, moltiplicato pel numero delle oscillazioni di $f_1(x)$ in tale intervallo.

Introdotte queste notazioni, si vede subito che, almeno se x appartiene all'intervallo $(c + 2\varepsilon, 1 - 2\varepsilon)$, sarà

$$\int_{x-\varepsilon^2}^{x+\varepsilon^2} \{f(\alpha) - f(x)\} \varphi(\alpha - x, x, h_n) d\alpha < 2K\varepsilon^2 f'(1 - \varepsilon).$$

Ne segue

$$\begin{aligned} & \int_{c+2\varepsilon}^{1-2\varepsilon} \psi(x) dx \int_{-1}^1 f(\alpha) \varphi(\alpha - x, x, h_n) d\alpha = \\ = & \int_{c+2\varepsilon}^{1-2\varepsilon} \psi(x) dx \left\{ \int_{-1}^{x-\varepsilon^2} + \int_{x-\varepsilon^2}^{x+\varepsilon^2} + \int_{x+\varepsilon^2}^{1-\varepsilon} + \int_{1-\varepsilon}^1 \right\} f(\alpha) \varphi(\alpha - x, x, h_n) d\alpha = \\ = & 6\theta_1 N M_\varepsilon \sigma_{\varepsilon^2}^{(n)} + 4\theta_2 N K \varepsilon^2 f'(1 - \varepsilon) + \int_{c+2\varepsilon}^{1-2\varepsilon} \psi(x) f(x) dx + \\ & + \int_{c+2\varepsilon}^{1-2\varepsilon} \psi(x) dx \int_{1-\varepsilon}^1 f(\alpha) \varphi(\alpha - x, x, h_n) d\alpha; \end{aligned}$$

e poichè nell'integrale $\int_{c+2\varepsilon}^{1-2\varepsilon} \psi(x) dx \int_{1-\varepsilon}^1 f(\alpha) \varphi(\alpha - x, x, h_n) d\alpha$ si potrà sempre invertire l'ordine delle integrazioni, anche se $f(x)$ per $x = 1$ diviene infinita, perchè, fissato n , potremo sempre determinare $\bar{\delta}$ in modo che, se $\delta \leq \bar{\delta}$ per qualunque valore di x l'integrale $\int_{1-\delta}^1 f(\alpha) \varphi(\alpha - x, x, h_n) d\alpha$ risulti piccolo ad arbitrio, sarà pure

$$\begin{aligned} & \int_{c+2\varepsilon}^{1-2\varepsilon} \psi(x) dx \int_{-1}^1 f(\alpha) \varphi(\alpha - x, x, h_n) d\alpha = \\ = & \int_{c+2\varepsilon}^{1-2\varepsilon} f_1(x) \psi(x) dx + 6\theta_1 N M_\varepsilon \sigma_{\varepsilon^2}^{(n)} + 4\theta_2 N K \varepsilon^2 f'(1 - \varepsilon) + \theta_3 J_\varepsilon N K. \end{aligned}$$

Analogamente si trova

$$\begin{aligned} \int_c^{c+2\varepsilon} \psi(x) dx \int_{-1}^1 f(\alpha) \varphi(\alpha - x, x, h_n) d\alpha = \\ = 2\varepsilon \theta_4 \overline{NMK} + \theta_5(1 - k) M_\varepsilon N \sigma_\varepsilon^{(n)} + \theta_6 J_\varepsilon NK \\ \int_{1-2\varepsilon}^1 \psi(x) dx \int_{-1}^1 f(\alpha) \varphi(\alpha - x, x, h_n) d\alpha = \\ = 2\varepsilon \theta_7 \overline{NMK} + \theta_8(1 - k) M_\varepsilon N \sigma_\varepsilon^{(n)} + \theta_9 J_{3\varepsilon} NK. \end{aligned}$$

Dopo ciò, essendo, come più avanti abbiamo visto, $\lim_{n \rightarrow \infty} \sigma_\varepsilon^{(n)} = 0$, potremo concludere evidentemente che si ha

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_c^1 \psi(x) dx \int_{-1}^1 f(\alpha) \varphi(\alpha - x, x, h_n) dx = \int_{c+2\varepsilon}^{1-2\varepsilon} \psi(x) f(x) dx + \Delta_\varepsilon$$

ove

$$\Delta_\varepsilon < 3 J_{3\varepsilon} NK + 4\varepsilon \overline{NMK} + 4 NK \varepsilon^2 f'(1 - \varepsilon);$$

e poichè per le ipotesi fatte rispetto a $f'(x)$ si ha

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varepsilon^2 f'(1 - \varepsilon) = 0,$$

avremo infine

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_c^1 \psi(x) dx \int_{-1}^1 f(\alpha) \varphi(\alpha - x, x, h_n) = \int_c^1 \psi(x) f(x) dx,$$

cioè

$$\int_c^1 \psi(x) f(x) dx = \sum_0^\infty \frac{2n+1}{2} \int_{-1}^1 f(\alpha) X_n(\alpha) d\alpha \int_c^1 X_n(x) \psi(x) dx;$$

c. d. d.

In un'altra Nota mostreremo come, dimostrata la formola (2), anche la teoria delle equazioni integrali ci conduca alla formola di Stokes.

Matematica. — *Un teorema sulle soluzioni delle equazioni lineari ellittiche autoaggiunte alle derivate parziali del second'ordine.* Nota di MAURO PICONE, presentata dal Socio L. BIANCHI.

Matematica. — *Sugli integrali curvilinei.* Nota di LEONIDA TONELLI, presentata dal Socio S. PINCHERLE.

Meccanica. — *Contributo allo studio delle tensioni elastiche.* Nota I^a di U. CRUDELI, presentata dal Corrisp. G. LAURICELLA.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Meccanica. — *Sul moto traslatorio d'un solido di rivoluzione in un liquido viscoso.* Nota di E. ZONDADARI, presentata dal Socio V. VOLTERRA.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Prodotti di addizione idrati di bicromati metallici* ⁽¹⁾. (*Forme d'idratazione labili fissate mediante una base organica*). Nota III di G. A. BARBIERI e F. LANZONI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le difficoltà che s'incontrano quando si cerca d'isolare allo stato cristallino i bicromati dei metalli pesanti dalle loro soluzioni dipendono dalla loro estrema solubilità, dalla loro tendenza a scomporsi in anidride cromica e cromato neutro e dalle reazioni secondarie che avvengono tra l'acido cromatico e l'atomo metallico quando quest'ultimo abbia varie forme di combinazione come il manganese e il cobalto. In causa di tali difficoltà si trovano descritti pochi bicromati metallici malgrado le numerose ricerche fatte su questo argomento.

Fra i bicromati metallici idrati ricorderemo il bicromato di Zinco che cristallizza con tre molecole di acqua e quello di Nickel con una molecola e mezza di acqua.

Non si conoscono allo stato libero i bicromati di Magnesio, Manganese, Cobalto.

N. Parravano e A. Pasta ⁽²⁾ hanno potuto fissare i bicromati normali di vari metalli bivalenti (Cu, Ni, Co, Cd, Zn, Mn) sotto forma di prodotti di addizione con basi organiche (piridina, anilina, etilendiammina). Questi composti contengono le molecole delle basi organiche legate direttamente all'atomo metallico e sono anidri a eccezione del bicromato di zinco-anilina che contiene una molecola di acqua.

G. Krüss e O. Unger ⁽³⁾ trattando le soluzioni di vari bicromati metallici con cianuro di mercurio avevano invece ottenuto una serie di composti idrati e ben cristallizzati corrispondenti alla formula



⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica della L. Università di Ferrara.

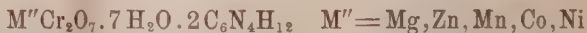
⁽²⁾ Gazz. Chimica, 37, II, 252 (1907).

⁽³⁾ Z. f. anorg. Ch. 8, 452 (1895).

nei quali, secondo l'ipotesi di Kurnakow ⁽¹⁾ sulla costituzione dei sali doppi formati da sali idrati col cianuro mercurico, quest'ultimo agisce come fissatore di una forma d'idratazione esistente in soluzione ma incapace di esistere libera allo stato solido.

È stato dimostrato da uno di noi in due Note precedenti con Calzolari ⁽²⁾, che l'esametilentetrammina può esercitare su molti sali metallici (cloruri, bromuri, ioduri, solfocianuri, nitrati, perclorati di Magnesio, Manganese, Cobalto, Nickel) un'azione analoga a quella del cianuro di mercurio. Nei composti con l'esametilentetrammina detti sali metallici posseggono un grado d'idratazione superiore a quello che possono raggiungere negli idrati liberi. Per confermare l'analogia d'azione tra cianuro di mercurio ed esametilentetrammina abbiamo fatto reagire questa base sopra le soluzioni dei bicromati di Magnesio, Zinco, Manganese, Cobalto, Nickel.

Abbiamo così ottenuto una serie di composti cristallizzati del tipo



la cui analogia coi composti formati dal cianuro di mercurio non potrebbe, come si vede, essere maggiore.

Che i composti da noi ottenuti siano bicromati e non cromati doppi del tipo



è provato dal colore aranciato dei composti di Magnesio Zinco e Manganese. Inoltre non si conosce un cromato neutro di esametilentetrammina. L'acido cromico con questa base forma soltanto dei policromati insolubili.

PARTE SPERIMENTALE.

I composti di bicromati di Magnesio, Zinco, Manganese, Cobalto e Nickel coll'esametilentetrammina si ottengono molto facilmente facendo agire la base in soluzione concentrata sulla soluzione concentrata di un acetato o solfato dei suddetti metalli e di bicromato potassico. Sono per lo più cristallizzati in squamette lucenti ma se si formano lentamente possono anche presentarsi in prismi.

Non si conservano a lungo. Anche all'oscuro l'esametilentetrammina riduce lentamente l'acido cromico. Alla luce diretta e intensa la riduzione è molto rapida: in pochi minuti i sali da rossi diventano superficialmente verde scuri.

Per calcinazione i composti di Zinco e di Magnesio forniscono le miscele $ZnO \cdot Cr_2O_3$, $MgO \cdot Cr_2O_3$: quello di Manganese una miscela di Cr_2O_3 e

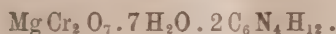
⁽¹⁾ Z. f. anorg. Ch. 17, 231 (1898).

⁽²⁾ Questi Rendiconti, vol. XIX, 584 (1910); vol. XX, gennaio 1911.

Mn_3O_4 , quello di Cobalto una miscela di Cr_2O_3 e Co_2O_4 . Anche la miscela che si ottiene calcinando il composto di Nickel contiene un po' di ossigeno attivo.

L'acido cromatico venne dosato come cromato di Bario in soluzione debolmente acetica.

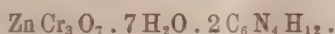
Bicromato di Magnesio idrato — esametilentetrammina



Polvere cristallina aranciata: si ottiene anche in squamette lucenti e in prismi.

	Calcolato %	Trovato %
CrO_3	30,95	30,79
$\text{MgO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$	29,71	29,59
N	17,33	17,01

Bicromato di Zinco idrato — esametilentetrammina



Cristalli aranciati somiglianti a quelli del composto precedente.

	Calcolato %	Trovato %
CrO_3	29,11	28,85
$\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	33,96	33,92
N	16,29	16,34

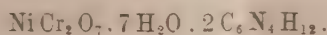
Bicromato di Manganese idrato — esametilentetrammina



Cristalli aghiformi rosso aranciati. Il manganese venne dosato precipitandolo con ammoniacca e acqua ossigenata come biossido idrato.

	Calcolato %	Trovato %
Mn	8,11	8,50
$\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{Cr}_2\text{O}_3$	33,72	33,56

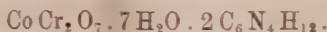
Bicromato di Nickel idrato — esametilentetrammina



Squamette lucenti rosso-verdastre.

	Calcolato %	Trovato %
$\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	33,31	33,62
N	16,45	16,63

Bicromato di Cobalto idrato — esametilentetrammina



Squamette rosso-brune lucenti.

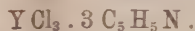
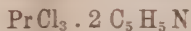
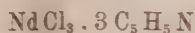
	Calcolato %	Trovato %
N	16,44	16,52
$\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 3 \text{Cr}_2\text{O}_3$	34,11	34,00

Chimica. — *Composti di sali delle terre rare con l'esametilentetrammina* ⁽¹⁾. Nota di G. A. BARBIERI e F. CALZOLARI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Dopo di avere sperimentato l'azione dell'esametilentetrammina sopra i sali di Magnesio, Manganese, Cobalto, Nickel, Zinco e Ferro bivalente abbiamo pensato di estenderla a sali di elementi trivalenti.

Benchè l'esametilentetrammina sia una base debole tuttavia precipita, più o meno rapidamente, dalle soluzioni acquose dei loro sali il Ferro trivalente, l'Alluminio e il Cromo in forma di idrati o di sali basici. Abbiamo, quindi dovuto ricorrere a sali di elementi trivalenti più positivi e precisamente ai sali degli elementi delle *terre rare*.

Finora i soli composti formati da sali di elementi trivalenti delle terre rare con basi organiche, sono quelli ottenuti da C. Matignon ⁽²⁾ sciogliendo a caldo i cloruri anidri di Neodimio, Praseodimio e Yttrio in piridina e poi lasciando raffreddare le soluzioni. Essi hanno le formule:



Era da prevedere che i sali delle terre rare avrebbero formato dei composti anche con l'esametilentetrammina giacchè essi ne formano col cianuro di mercurio. Nelle Note precedenti noi abbiamo messo in rilievo l'analogia di comportamento che esiste tra l'esametilentetrammina e il cianuro di mercurio nell'azione fissatrice sulla forma d'idratazione dei sali metallici.

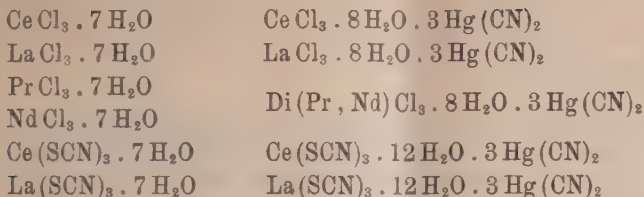
I composti formati da sali delle terre rare col cianuro di mercurio ⁽³⁾ hanno tutti un grado d'idratazione superiore a quello dei rispettivi sali idrati

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica della L. Università di Ferrara.

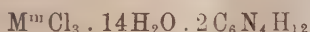
⁽²⁾ Ann. Chim. Phys. [8], 8, 243, 433 (1906).

⁽³⁾ S. Iolin, Bull. Soc. Chim., XXI, 534; Athén., Id., XXVII, 365; P. T. Clève, Id., XXI, 198.

liberi, come risulta dalle seguenti formule:



Facendo agire l'esametilentetrammina sopra le soluzioni acquose di vari sali delle terre rare abbiamo ottenuto, coi cloruri di Cerio, Lantanio, Neodimio, composti del tipo:



coi nitrati degli stessi elementi composti del tipo:



col cloruro di Yttrio e col cloruro di Erblio composti:



col nitrato di Yttrio e il nitrato di Erblio composti:



Tutti questi composti si hanno facilmente allo stato cristallino e sono, come risulta dalle formule, notevolmente idratati.

Il grado massimo d'idratazione che posseggono i nitrati delle terre rare allo stato cristallino è rappresentato da sei molecole di acqua: i cloruri degli elementi del gruppo cerico cristallizzano al massimo con sette molecole di acqua e quelli di Yttrio ed Erblio con sei. Dunque anche per questi sali delle terre rare si verifica ciò che abbiamo constatato per molti sali di metalli bivalenti: nei composti con l'esametilentetrammina essi raggiungono un grado d'idratazione superiore a quello che posseggono negli idrati liberi.

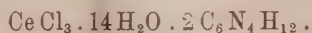
Facciamo notare in fine che in tutti i composti descritti in questa Nota sono contenute due molecole di esametilentetrammina come in quasi tutti i composti formati da questa base con sali di metalli bivalenti.

PARTE SPERIMENTALE.

I composti che i sali delle terre rare formano con l'esametilentetrammina sono tutti abbastanza solubili di modo che per ottenerli direttamente per precipitazione bisogna impiegare la soluzione salina e quella della base organica molto concentrate. In generale l'esametilentetrammina venne aggiunta in eccesso. Qualche volta s'è trovato conveniente aggiungere alle soluzioni un

po' di alcool per diminuire la solubilità del composto e facilitarne la cristallizzazione. La preparazione di questi composti va eseguita a freddo perchè a caldo l'esametilentetrammina decompone i sali delle terre rare con formazione di sali basici insolubili.

Cloruro di Cerio idrato — esametilentetrammina



Cristalli microscopici incolori.

	Calcolato	Trovato
Ce ₂ O ₃	21,09	20,83
Cl	13,65	13,73
N	14,39	14,66

Cloruro di Lantanio idrato — esametilentetrammina



Cristallini lucenti incolori simili a quelli del composto precedente.

	Calcolato	Trovato
Cl	13,68	13,81
N	14,41	14,52

Cloruro di Neodimio idrato — esametilentetrammina



	Calcolato	Trovato
Cl	13,58	13,33
N	14,31	14,59

I cristalli di questo composto vennero studiati dal prof. E. Billows che così li descrive: « Aghetti sottilissimi di color lilla a lucentezza sericea, grossi meno di $\frac{1}{4}$ di mm. e lunghi al massimo 5 mm. Sono leggermente appiattiti secondo una faccia. Non ho potuto fare misure buone che nella zona secondo cui sono allungati. Ho trovato costantemente:

in un senso:

$$\widehat{a:b} = 40^{\circ}.39' \quad ; \quad \widehat{a:c} = 88^{\circ}.4'$$

nel senso opposto:

$$\widehat{a:d} = 48^{\circ}.2' \quad ; \quad \widehat{a:c'} = 92^{\circ}.18' \quad ; \quad \widehat{a:e} = 103^{\circ}.15'.$$

Non ho osservato alcuna estinzione retta. Emerge da *a* un apice d'iperbole. In conclusione sono cristalli del sistema triclini ».

Cloruro d' Yttrio idrato — esametilentetrammina



L'Yttrio impiegato per la preparazione di questo composto era stato estratto dallo Xenotimo. Malgrado i ripetuti frazionamenti ai quali era stato sottoposto conteneva ancora dell'Erbio e altri elementi ittrici a peso atomico elevato. Infatti il suo peso atomico risulta 109 invece che 89 ed il suo ossido era lievemente colorato in giallo.

Per stabilire il calcolo di questo composto invece del peso atomico teorico venne impiegato il peso atomico medio constatato nella miscela.

Cristalli incolori microscopici.

Calcolato per		Trovato
$Y(Er)Cl_3 . 11 H_2O . 2 C_6 N_4 H_{12}$	$Y(Er)$ p. at. appar. = 109	
Cl	15,34	15,33
N	16,16	16,03
$Y_2 O_3$	19,16	19,31

Cloruro di Erbio idrato — esametilentetrammina



L'Erbio che servì per la preparazione di questo composto era stato estratto da una miscela di Erbio-Yttrio proveniente dalla Ditta dr. P. Drossbach. Conteneva ancora dell'Yttrio perchè presentava il peso atomico 140 invece di 167,4. Nei calcoli venne impiegato il peso atomico apparente.

Cristallini lievemente rosei simili a quelli del composto di Yttrio.

Calcolato per		Trovato
$Er(Y)Cl_3 . 11 H_2O . 2 C_6 N_4 H_{12}$	$Er(Y)$ p. at. app. = 140	
Cl	14,68	14,21
N	15,46	15,59

Nitrato di Cerio idrato — esametilentetrammina



Cristalli incolori trasparenti.

Calcolato		Trovato
$Ce_2 O_3$	21,88	21,96
N(ammon.)	14,93	14,55

Nitrato di Lantano idrato — esametilentetrammina



Cristalli simili a quelli del composto precedente.

	Calcolato	Trovato
La_2O_3	21,75	21,51
N (ammon.)	14,62	14,39

Nitrato di Neodimio idrato-esametilentetrammina



Il Neodimio impiegato per la preparazione di questo composto e del composto di Neodimio descritto prima proveniva dalla Ditta dr. P. Drossbach.

Cristalli minutissimi di un bel color lilla, allungati secondo [010] della grossezza media di $\frac{1}{4}$ di mm. Vennero misurati dal prof. E. Billows.

Classe di simmetria: ω_6 (olosimmetrica del sistema monoclini).

Costanti: $a : b : c = 0,7336 : 1 : 0,4329$

$\beta = 57^\circ.29\frac{1}{2}'$.

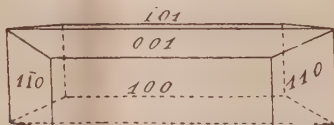


FIG. 1.

Un cristallo posato su (001) sul piattino del microscopio mostra estinzione parallela esattamente alla zona [010] secondo cui è allungato: dalla faccia medesima emerge un apice d'iperbole. Sembra che il piano degli assi ottici sia parallelo al piano di simmetria.

	Calcolato	Trovato
Nd_2O_3	22,27	22,31
N (ammon.)	14,86	14,92

Nitrato di Yttrio idrato — esametilentetrammina



Venne preparato collo stesso prodotto che servì per la preparazione del composto d'Yttrio su descritto.

Cristalli microscopici incolori.

	Calcolato per	Trovato
$\text{Y}(\text{Er})(\text{NO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$	Y(Er) p. at. appar. = 109	
Y_2O_3	17,61	17,96
N (ammon.)	14,84	14,61

Nitrato di Erblio idrato — esametilentetrammina



Per la preparazione di questo composto si impiegò il prodotto di Erblio descritto più sopra.

I cristalli di questo composto vennero misurati dal prof. E. Billows che ne dà la seguente descrizione.

Individui semitrasparenti di color rosa-chiaro, tozzi di $\frac{1}{2}$ mm. di spessore medio. Sono lievemente allungati secondo [100].

Classe di simmetria: ω_6 (olosimmetrica del sistema monoclini).

$$\text{Costanti } a : b : c = 1,1501 : 1 : 1,4892$$

$$\beta = 57^\circ.$$

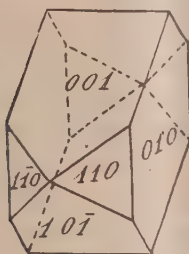


FIG. 2.

La forma predominante è la $\{010\}$. Subito dopo vengono le $\{001\}$ e $\{10\bar{1}\}$: molto subordinate le rimanenti. La $\{011\}$ tante volte manca.

Su (010) estinzione di circa 20° con [100] nell'angolo fra $+x$ e $+z$.

Calcolato per		Trovato
$\text{Er}(\text{Y})(\text{NO}_3)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ Er(Y) p. at. appar.=140		
Er_2O_3	20,86	20,21
N (nitrico)	5,34	5,26
N (ammon.)	14,26	14,30

Chimica. — *Il sistema ternario argento-stagno-piombo*. Nota di N. PARRAVANO⁽¹⁾, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In un lavoro precedente⁽²⁾ mi sono occupato del sistema ternario Cu-Sb-Bi, che presenta, fra le altre, la caratteristica di avere in uno dei sistemi binari limiti un composto che si scompone nel fondere. Le leghe ternarie di Ag-Sn-Pb che sono oggetto di questo lavoro appartengono ad un sistema dello stesso tipo.

Jänecke⁽³⁾ ha studiato il sistema Pb-Cd-Hg con un punto di trasformazione nel diagramma Cd-Hg; ma qui si tratta di due soluzioni solide di composizione diversa le quali si trasformano l'una nell'altra, e non di un composto con punto di scomposizione e che nel sistema ternario può anche acquistare stabilità al punto di fusione.

I tre sistemi binari che contengono al limite il ternario Ag-Sn-Pb sono noti con tutta certezza. I diagrammi relativi sono riportati nella fig. 1 sopra i lati di un triangolo equilatero; mancano solo le indicazioni delle trasformazioni che subiscono allo stato solido Ag_3Sn e le leghe di Sn e Pb, delle quali trasformazioni non ho potuto tener conto per la piccola entità dell'effetto termico che le accompagna. La figura dà la proiezione sul piano delle superficie di cristallizzazione primaria, delle curve monovarianti e dei punti invarianti del diagramma del sistema ternario, e indica il modo in cui i sistemi binari si continuano nel ternario.

I dati sperimentali e lo studio micrografico di queste leghe ternarie saranno esposti diffusamente altrove; qui mi limito ad illustrare brevemente la proiezione del diagramma che è riprodotta nella figura.

L'eutettico f' e il punto di trasformazione b' si continuano in curve che vanno ad incontrarsi in g ; da g e dai due eutettici c' e d' partono altre curve di equilibrio che vanno ad incontrarsi in h . La fg dà i liquidi in equilibrio contemporaneamente con a e con e ; la bg quelli in equilibrio con Ag_3Sn e con a ; la gh quelli in equilibrio con e e con Ag_3Sn ; la dh quelli in equilibrio con Sn e con e ; la ch infine i liquidi in equilibrio con Sn e Ag_3Sn .

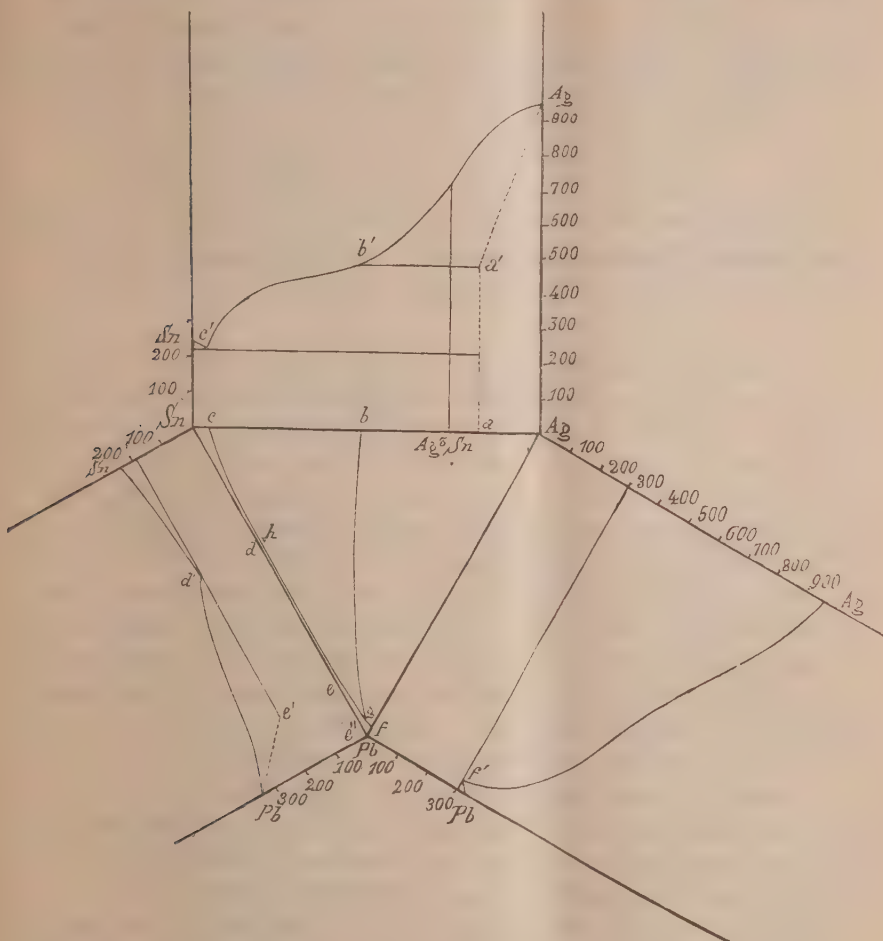
Queste curve dividono l'area del triangolo in quattro campi diversi: le temperature iniziali di congelamento di tutte le leghe ternarie si riuniscono perciò sopra quattro superficie diverse, le quali rappresentano miscele liquide in equilibrio ognuna con uno dei quattro solidi: cristalli misti di Ag e Sn (a), Ag_3Sn , Sn, cristalli misti di Pb e Sn (e).

(¹) Lavoro eseguito nel R. Istituto Chimico di Roma.

(²) V. questi Rendiconti 19 [5] 1° sem. 835, 2° sem. 69, 197, 243, 343.

(³) Z. Phys. Ch., 60, 399 (1907); id. id., 73, 328 (1910).

h è l'eutettico ternario con il punto di fusione più basso di tutto il sistema (174°). Per la sua composizione h viene a trovarsi compreso nel triangolo $Sn-Ag_3Sn-e$, i cui vertici rappresentano le composizioni delle tre fasi solide che si separano contemporaneamente in h . Invece g è punto di



trasformazione: la sua temperatura di fusione (300°) sta fra quelle di f e di b e quella di h , e perciò la temperatura si abbassa da f e da b verso g e da g verso h . Per la composizione g viene a stare al di fuori del triangolo i cui vertici sono dati dalle composizioni dei tre solidi Ag_3Sn , a , e'' in equilibrio fra loro in g .

L'andamento delle curve di equilibrio è stato dedotto dall'analisi termica, ed è stato confermato dallo studio micrografico delle leghe. Le sezioni studiate sono tutte parallele al lato $Ag-Sn$ che presenta le maggiori

complicazioni, e contengono 10, 30, 40, 50, 60, 65, 80, 86, 90, 92, 95, 97 e 98 % di Pb. Nelle sezioni dal 10 fino al 90 % di Pb le leghe col 2 % di Ag contengono Ag_3Sn primario che si presenta in forma di cristalli grandi allungati, facilmente riconoscibili, mentre le leghe coll'1 % di Ag non ne contengono più.

La posizione del punto di trasformazione è stata dedotta per interpolazione grafica, e quella dell'eutettico ternario è stata ricavata dall'esame microscopico delle leghe in quelle vicinanze.

Chimica. — *Sali doppi fra il fluoruro di piombo e gli altri sali alogenati dello stesso metallo*⁽¹⁾. Nota di CARLO SANDONNINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Le miscele di fluoruro e di cloruro di uno stesso elemento vennero già parzialmente sperimentate coll'aiuto dell'analisi termica da O. Ruff e W. Plato⁽²⁾ per sali di elementi alcalini ed alcalino-terrosi; in seguito poi vennero rifatte e completate da W. Plato⁽³⁾ per i sali di sodio⁽⁴⁾ e potassio e per i sali di stronzio, bario, calcio, e condussero ad accertare l'esistenza di semplici eutettici per gli elementi alcalini, e di sali doppi del tipo $\text{MCl}_2\text{-MFl}_2$ per gli alcalino-terrosi.

Parve interessante di completare la serie delle miscele di fluoruro cogli altri sali alogenici usando i sali di piombo, che presentano il vantaggio di un basso punto di fusione ed anche perchè nei trattati si trovano descritti il sale doppio $\text{PbFl}_2 \cdot \text{PbCl}_2$, già preparato da Berzelius, e il sale doppio $\text{PbFl}_2 \cdot \text{PbBr}_2$ preparato per altra via da M. H. Fonze-Diacon⁽⁵⁾, ai quali fu attribuita la formula PbFlCl e rispettivamente PbFlBr .

Miscele di cloruro, bromuro, ioduro di piombo vennero già sperimentate da K. Mönkemeyer⁽⁶⁾, parve quindi anche interessante completare una serie dei diversi sali alogenati per la conoscenza dei possibili casi di isomorfismo, casi che, come è noto, non sono un fatto generale.

Le miscele vennero fuse in croggiuolo di platino posto in un largo cilindro di ferro chiuso al fondo, e l'intercapedine venne riempita di pura

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

⁽²⁾ O. Ruff u. W. Plato, Ber. d. d. Chem. Gesch. 36, II, 1903, pag. 2357.

⁽³⁾ W. Plato, Zeitsch. f. phys. Chemie, 58, 1907, pag. 350.

⁽⁴⁾ Vedi anche A. Wolters, N. Jahrbuch. f. Min. G. u. P. XXX Beilage Band, pag. 55.

⁽⁵⁾ M. H. Fonze-Diacon, Bull. de la Soc. Chim. 3-17, 1897, pag. 346.

⁽⁶⁾ K. Mönkemeyer, N. Jahrbuch. f. Min. G. u. P. XXII, Beilage Band, pag. 1.

sabbia silicea per evitare un troppo rapido raffreddamento. Il cilindro di ferro venne superiormente chiuso da un coperchio di ottone con tre fori attraverso i quali potevano passare il termoelemento (Pt-PtRh), un agitatore e un tubo adducente un gas inerte nella cui atmosfera avveniva la fusione; il cilindro di ferro veniva posto concentricamente ad un altro di terra rivestito di amianto. Venne sempre impiegato un volume costante di cinque centimetri cubici di miscela. La pila era posta in seno alla massa senza tubicino protettore per renderla più sensibile alle variazioni di temperatura, data la massa poco conduttrice del calore dei sali. Come gas inerte venne usato l'azoto.

Tanto il fluoruro che il cloruro e il bromuro fondono in contatto dell'aria senza sensibile decomposizione, ma il joduro si decompone considerevolmente.

I sali impiegati provenivano dalla casa Kahlbaum. Per le sostanze pure i singoli punti di fusione, dalle curve di raffreddamento, risultarono i seguenti:

Pb Fl ₂	824°
Pb Cl ₂	495°
Pb Br ₂	366°
Pb I ₂	400°

Il punto di fusione del fluoruro non era noto, ma si sapeva solamente che il fluoruro di piombo era fusibile senza decomposizione; dalla curva di raffreddamento fino a 300° non risulta alcun punto di trasformazione.

Il punto di fusione del cloruro è in accordo con quello già dato da Carnelley (1) e da K. Mönkemeyer (loc. cit.), così quello del bromuro con quello già dato da quest'ultimo e da Ramsay ed Eumorfopoulos (2).

Il punto di fusione dello joduro è in grave disaccordo con quello dato da Mönkemeyer (358°) e si avvicina maggiormente a quello dato da Carnelley (loc. cit.) (383°) e da Ramsay ed Eumorfopoulos (373°).

All'analisi lo joduro adoperato si dimostrò assai puro; e già il suo più alto punto di fusione è prova della sua purezza.

Nelle tabelle seguenti sono riportate le temperatura di solidificazione delle miscele binarie dei vari sali; le durate delle temperature eutettiche si riferiscono sempre a trenta grammi di miscela. Le miscele segnate con asterisco vennero fuse in forno elettrico a resistenza.

Il sistema Pb Cl₂ — Pb Fl₂.

Dal punto di solidificazione del cloruro puro la curva delle temperature di cristallizzazione primaria si abbassa fino alla temperatura di 454° in un punto eutettico alla concentrazione di circa 10 mol. % di Pb Fl₂, da questo

(1) Carnelley, Journal Chem. Soc. 33, 1878, pag. 273.

(2) Ramsay e Eumorfopoulos, Phil. Mag. 41, 1896, pag. 360.

punto per concentrazioni superiori di fluoruro la curva di cristallizzazione primaria sale ad un massimo a 601° che corrisponde a 50 mol. % di fluoruro. A concentrazioni più forti di fluoruro la curva ridiscende fino ad un nuovo punto eutettico alla temperatura di 554° e alla concentrazione di 75 mol. % di PbFl_2 per salire lentamente fino a 570° e a 80 mol. %; a questo punto si ha un visibilissimo gomito, e finalmente la curva di cristallizzazione primaria sale rapidamente al punto di solidificazione del fluoruro puro (fig. 1, tabella I).

TABELLA I.

Molecole % di PbFl_2	Temperatura di cristalliz. primaria	1° arresto	Durate per 30 gr. in secondi	2° arresto	Durate per 30 gr. in secondi	3° arresto	Durate per 30 gr. in secondi
0	495	—	—	—	—	—	—
2,5	484	—	—	—	—	—	—
5	477	453	30	—	—	—	—
7,5	465	454	60	—	—	—	—
10	eut.	454	70	—	—	—	—
20	525	454	60	—	—	—	—
30	570	452	45	—	—	—	—
40	591	451	25	—	—	—	—
45	597	425	10	—	—	—	—
50	601	—	—	—	—	—	—
55	597	—	—	—	—	—	—
60	592	—	—	553	8	—	—
70	566	—	—	554	40	—	—
75	eut.	—	—	554	80	—	—
77,5	568	—	—	556	60	—	—
80	570	—	—	554	20	570	210
85	630	—	—	—	—	570	150
90*	694	—	—	—	—	567	120
95*	758	—	—	—	—	566	50
100*	824	—	—	—	—	—	—

Si accerta così l'esistenza di un composto fusibile senza decomposizione e corrispondente al sale doppio $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbFl}_2$. È da notarsi che nella parte del diagramma $\text{PbCl}_2 - \text{PbCl}_2 \cdot \text{PbFl}_2$ la temperatura di cristallizzazione eutettica si abbassa notevolmente verso la concentrazione che spetta al sale doppio forse in causa della esiguità della miscela eutettica insieme alla cattiva conduttività del calore delle miscele, ma dalle durate di cristallizzazione si può dedurre che questi arresti non sono che arresti eutettici.

Casi analoghi per miscele di sali, più che per leghe metalliche, sono noti: così per esempio nel sistema $\text{PbCl}_2 - \text{PbO}$ ⁽¹⁾, e nel sistema $\text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$ ⁽²⁾. Già per miscele a 45 mol. % di fluoruro l'eutettico si nota nella curva di raffreddamento con un debole rallentamento, d'altra parte a 2,5 mol. % di PbFl_2 non è più visibile, quindi, per estrapolazione

⁽¹⁾ Ruer, Zeitsch. f. anorg. Chemie, 49, pag. 365.

⁽²⁾ H. Muller, N. Jahrbuch. f. Min. G. u. P. XXX Beilage Band, pag. 1.

dalle curve di durata di arresto, si può dedurre che queste si riducano a zero a 48 e rispettivamente a 3 mol. % di fluoruro, concentrazioni che possono essere assunte come limite di miscibilità allo stato solido dei due componenti.

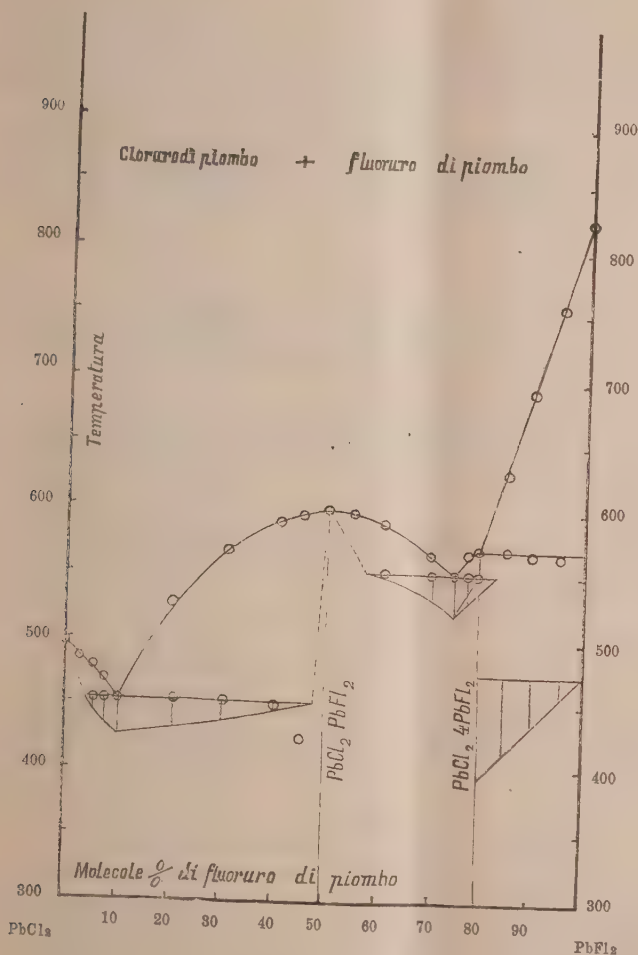


FIG. 1.

Nella parte del diagramma $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbF}_2$ — PbF_2 tutte le curve di raffreddamento delle miscele da 80 mol. % di fluoruro in poi danno un arresto a 570° la cui durata va da questa concentrazione al fluoruro puro; si accerta così l'esistenza di un composto decomponibile per fusione, la cui temperatura di formazione coincide che spetterebbe ad esso composto, corrispondente al sale doppio $\text{PbCl}_2 \cdot 4\text{PbF}_2$. Nella figura 1 i segmenti perpendi-

colari all'orizzontale $a a'$ sono proporzionali alle durate di cristallizzazione a 570° .

La miscela fusa a 75 mol. % di fluoruro deposita eutettico puro a 554° ; questo a 60 mol. % ha brevissima durata e scompare a 55, per estrapolazione dalla curva di durate eutettiche, queste si riducono a zero a 56.5 mol. % di fluoruro, e questa concentrazione può essere assunta come limite di miscibilità allo stato solido. Le durate dell'arresto a 570 si riducono a zero al fluoruro puro e si può dedurre che da miscele oltre 80 % si depositi fluoruro puro.

Si noti che in questa parte del diagramma l'eutettico $PbCl_2 \cdot PbFl_2$ — $PbCl_2 \cdot 4PbFl_2$ si presenta ancora alla concentrazione del sale doppio $PbCl_2 \cdot 4PbFl_2$.

Chimica. — *Sopra un isomero del prussiato rosso* ⁽¹⁾. Nota di I. BELLUCCI e G. SABATINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nel 1899 Loke ed Edwards ⁽²⁾ hanno descritto un ferricianuro potassico verde della formula $FeC_7K_3 \cdot H_2O$, la quale differisce, come vedesi, da quella del prussiato rosso FeC_7K_3 soltanto per il contenuto in più di una molecola d'acqua.

Gli autori suddetti hanno contraddistinto con le lettere α e β i due ferricianuri, chiamando:

α ferricianuro, il prussiato rosso FeC_7K_3

β ferricianuro, il prussiato verde $FeC_7K_3 \cdot H_2O$,

ed hanno fatto oggetto di accurato studio questo nuovo ferricianuro, il quale attirava subito l'attenzione per il suo colorito tanto diverso da quello rosso del comune prussiato.

I risultati delle ricerche compiute in proposito da Loke ed Edwards possono così brevemente riassumersi nei seguenti capitoli:

1. Il β ferricianuro prende origine dall' α ferricianuro quando sulla soluzione acquosa di quest'ultimo agisce in determinate condizioni lo ione idrogeno (vennero però sperimentati soltanto HCl , H_2SO_4 , acido acetico ed ossalico; nel miglior modo agisce l'acido cloridrico). Non occorre che vi sia tra l'acido aggiunto e l' α ferricianuro alcun rapporto molecolare, avvenendo la trasformazione stessa, in un tempo più o meno lungo, anche con quantità molto limitata di acido, quasi che questo agisse cataliticamente: la velocità di trasformazione è, a parità di concentrazione, proporzionale al grado di ionizzazione dell'acido impiegato.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Americ. Chem. Journ., 21, 193, 413.

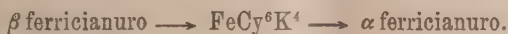
2. Il β ferriicianuro si presenta come una sostanza polverosa, color verde oliva, di struttura microcristallina, in aghi allungati visibili al microscopio, e dei quali è stato possibile riprendere nette microfotografie che pongono in luce la sua forma cristallina diversa da quella del prussiato rosso. Non vi ha alcun dubbio cho trattisi realmente di una sostanza unica e ben definita e non di un miscuglio.

Il β ferriicianuro è molto più solubile in acqua dell' α ferriicianuro; la sua soluzione acquosa, verde violacea per trasparenza, è relativamente stabile, però col tempo si decompone gradualmente. È possibile tuttavia con speciali cautele di ottenerlo cristallizzato dall'acqua.

3. L' α ed il β ferriicianuro si comportano diversamente di fronte alle soluzioni saline di parecchi metalli; però i β ferriicianuri insolubili generatisi per doppio scambio si convertono con grande facilità negli α ferriicianuri corrispondenti. È degno di nota che il solo α ferriicianuro genera un precipitato con soluzione di nitrato di bismuto, e tale fatto costituisce una utile differenziazione nello studio dei due ferriicianuri.

4. La molecola di acqua contenuta nel β ferriicianuro $\text{FeCy}^6\text{K}^3, \text{H}^2\text{O}$ non può riguardarsi come acqua di costituzione. Difatti con soluzione di nitrato di argento il β ferriicianuro precipita quantitativamente un sale di argento *anidro* FeCy^6Ag^3 , fioccoso, bruno, differente cioè per il colorito da quello che dà l' α ferriicianuro, fioccoso, rosso aranciato. Il β ferriicianuro di argento si trasforma facilmente, per debole riscaldamento in seno alla stessa soluzione, nel ferriicianuro di argento comune. Questa trasformazione del gruppo ferriicianogeno del β sale di argento in quello dell' α sale è stata trovata quantitativa.

5. Il β ferriicianuro può a sua volta quantitativamente ritrasformarsi nell' α -prussiato originario. Trattando infatti con amalgama di sodio in soluzione alcalina il β ferriicianuro, questo si riduce al comune ferrocianuro, il quale a sua volta, riossidato con permanganato potassico passa a ferriicianuro normale:



Questa trasformazione si svolge *quantitativamente*, risultando con ciò che i sei gruppi (CN) del β sale vanno integralmente ed unicamente a formare i sei gruppi (CN) dell' α sale, e servendo nello stesso tempo a dare una conferma analitica sicura della formula $\text{FeCy}^6\text{K}^3, \text{H}^2\text{O}$ che compete al β sale.

6. Dal complesso dei fatti osservati, specialmente dalle facili e mutue trasformazioni ora accennate, è evidente che il β ferriicianuro è un isomero del comune prussiato rosso, o, per esprimersi più esattamente, il β ferriicianuro è il rappresentante di una serie di prussati isomeri con i comuni ferriicianuri.

Ecco in breve riassunti i risultati cui sono giunti Locke ed Edwards con le loro accurate ricerche. Malgrado i numerosi fatti constatati questi autori non hanno però emesso alcuna conclusione circa le cause che possono determinare l'isomeria di questi due prussati, mancando loro in realtà la necessaria base sperimentale. A tale proposito essi si esprimono anzi nel modo seguente⁽¹⁾: « In regard to the constitution of the β -ferricianic group we have little to state. Any attempt to assign a definite structural formula to it would, for the present, be pure speculation. The suggestion offers itself that one of the two isomers contains isonitril groups, the other nitril groups. But this view, at least, is absolutely refuted by the identical behavior of the two on reduction. So far as we can find, there are no cases known where isomers containing respectively the $—CN$ and $—NC$ groups yield the same product with nascent hydrogen ». Vedremo, più oltre, come sia priva di fondamento questa asserzione dei due chimici americani, in base alla quale si verrebbe ad escludere un'isomeria di struttura per il solo fatto che i due ferricianuri isomeri trattati in soluzione acquosa con idrogeno nascente danno lo stesso ferrocianuro.

Dimodochè questo caso di isomeria ha esistito fino ad oggi non chiarito nella letteratura chimica, tantochè il Werner nell'ultima parte del suo trattato⁽²⁾, nella quale riassume tutti i mirabili studî compiuti nel campo delle isomerie inorganiche, pone l'isomeria dei due ferricianuri fra i pochi casi non ancora spiegabili di fronte ai moltissimi che egli è riuscito a chiarire e disciplinare, così esprimendosi in proposito: « Dieser Isomeriefall ist seither nicht mehr untersucht worden. Eine erneute Untersuchung wäre sehr wünschenswert, da die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen keinerlei Aufschluss über die Natur der Isomerie geben ».

A quale causa può pertanto essere dovuta una simile isomeria, date le conoscenze che oggi si hanno?

Non può trattarsi di fenomeno stereochimico, perchè nei complessi MA_6 , per tutte le cognizioni che finora si hanno, è a tale uopo necessario per lo meno la presenza di due radicali coordinati diversi (MA_4B_2)⁽³⁾. Non si tratta

(1) Loc. cit., pag. 205.

(2) Neuere Anschauung. auf dem Gebiete der Anorgan. chemie, 2^a ed., pag. 291.

(3) Briggs (Journ. of the Chemie Soc., 93, 1564, 1908), prendendo in esame alcuni punti della teoria della coordinazione, ha tuttavia creduto di potere teoricamente spiegare la causa dell'isomeria dei due prussati in questione, legando in vario modo i tre atomi di potassio ai sei gruppi cianogeno che, nel caso del radicale $Fe(CN)_6$ vengono posti ai sei vertici dell'ottaedro Werneriano. Il Briggs in tal modo svisa i concetti che per opera del Werner hanno ormai trovato sì larga e feconda estensione e, mentre per il resto l'applica integralmente, non fa che modificare, senza alcun nuovo fondamento, una delle basi della teoria Werneriana, che cioè i radicali ionizzabili di un sale complesso devono immaginarsi collegati a tutto l'insieme del radicale complesso e non ora all'uno ora all'altro dei gruppi coordinati.

di un caso di polimeria, perchè, come più oltre vedremo, le esperienze crioscopiche che noi abbiamo eseguite sulla soluzione acquosa del β -ferricianuro (soluzione che si mantiene inalterata durante l'esperienza) dimostrano che questo sale subisce in soluzione acquosa lo stesso grado di dissociazione elettrolitica dell' α -sale.

Non rimane perciò, a spiegare il caso in questione, altro che l'isomeria di struttura, vale a dire ammettere che uno dei radicali ferricianici abbia costituzione nitrilica $[\text{Fe}(\text{CN})^6]'''$, l'altro quella isonitrilica $[\text{Fe}(\text{NC})^6]'''$.

Era necessario pertanto di provare sperimentalmente che trattasi in realtà di tale isomeria, la qual cosa urtava contro la difficoltà che non si posseggono finora reazioni generiche, sicure, per differenziare nettamente la costituzione nitrilica od isonitrilica dei cianuri metallici, soprattutto per la grande trasformabilità del gruppo — NC in quello — CN. Dando infatti uno sguardo generale ai numerosi tipi di reazione che può offrire un solo cianuro metallico si ha che alcuni di essi parlano per la forma nitrilica, altri per la forma isonitrilica, alcuni altri invece concordano bene con entrambe le forme.

Non è qui certo nostra intenzione di addentrarci in un esame puranco molto superficiale della letteratura che si ha in proposito, letteratura tanto estesa quanto piena di dati controversi. Prima di procedere oltre non possiamo però trascurare di dar cenno di alcune ricerche le quali presentano un carattere più generico delle altre e sembrerebbero quindi a prima vista potersi adattare anche all'esame del caso da noi preso in considerazione.

Sono queste soprattutto le esperienze di alcolizzazione eseguite dal Guillemard⁽¹⁾, il quale sottoponendo molti cianuri metallici a vari agenti di alcolizzazione (ioduro, solfato, solfovinato alchilico), ha osservato che in generale dai cianuri metallici si ha formazione di carbilamine se la reazione ha luogo a bassa temperatura; si hanno invece nitrili se la temperatura oltrepassa un certo limite. Il Guillemard discutendo questo risultato per risalire alla struttura dei cianuri metallici, ammette che nelle condizioni accennate i nitrili non prendono origine direttamente da questi cianuri, ma devono interpretarsi come prodotti di isomerizzazione delle carbilamine formatesi inizialmente a bassa temperatura. Perciò il Guillemard, per il fatto che i cianuri metallici semplici danno origine a bassa temperatura a carbilamine, in accordo con le vedute che Nef ha esposto in una sua ben nota Memoria⁽²⁾, ritiene che tali cianuri corrispondano per lo meno a questa temperatura alla formula isonitrilica $\text{Me} - \text{N} \equiv \text{C}$.

Oltre a numerosi cianuri semplici il Guillemard ha sottoposto a vari agenti di alcolizzazione anche dei cianuri complessi, tra cui per l'appunto i ferro e ferricianuri. I ferrocianuri di potassio, di piombo e di argento, trattati

⁽¹⁾ Bull. Soc. Chim., 37, I, 269, 530 (1907); Compt. Rendu, 143, 1158; 144 141, 326.

⁽²⁾ Liebig's Annalen. 287, 265 (1895).

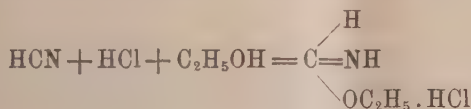
con ioduro d'etile danno origine al ferrocianuro d'etile, il quale si dissocia a 80° in un miscuglio di nitrile e di carbilamina, in cui la proporzione di carbilamina passa per un massimo, poi tende verso zero a misura che la temperatura si eleva. I ferrocianuri di potassio e di argento si comportano come i precedenti, con la differenza che il nitrile non prende origine che a partire da 140°. Sebbene il Guillemard in linea generale sia propenso a considerare i cianuri metallici come isocianuri, la costituzione di questi sali non resta decisamente chiarita con le sue indagini, giacchè egli ha ottenuto da essi miscugli di nitrili e di carbilamine, variabili con le condizioni sperimentali (temperatura), con la natura del metallo e financo con quella dell'agente aleoolizzante.

Vanno parimenti ricordate le ricerche compiute da K. A. Hofmann e Bugg ⁽¹⁾, sempre allo scopo di portar luce sulla costituzione dei cianuri metallici. Questi autori, affrontando il problema da un altro punto di vista, hanno posto a confronto i nitrili e le carbilamine nel comportamento verso i sali metallici. Tenendo presente che i cianuri metallici sono fra i sali quelli che hanno una massima tendenza a dare composti di addizione, essi hanno sperimentato i nitrili e gli isonitrili in rapporto alla loro facoltà di legarsi con i sali metallici. Con ciò sono giunti alla conclusione che i sali metallici hanno tendenza notevole a combinarsi con le carbilamine, dando composti doppi molto stabili e del tipo dei cianuri complessi, mentre non hanno alcuna o pochissima tendenza a combinarsi con i nitrili. Può perciò dirsi, in linea generale, che le carbilamine solo e non i nitrili imitano i cianuri metallici nella grande facoltà di formare composti di addizione, il che logicamente porterebbe ad ammettere i cianuri metallici costituiti secondo il tipo delle carbilamine e non dei nitrili. Evidentemente questo metodo di indagine non porta parimenti a risultati sicuri, sia perchè da esso non si traggono che deduzioni molto indirette, sia perchè esistono anche composti ben cristallizzati, derivati dai nitrili, ad es.: $\text{Cl}^2 \text{Pt}(\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} \equiv \text{N})^2$ e $\text{Cl}^2 \text{Pt}(\text{CH}^3 - \text{C} \equiv \text{N})^2$, i quali, per quanto sieno molto meno stabili di quelli corrispondenti alle relative carbilamine, escludono la possibilità di dare conclusioni decisive e nette. Tuttavia anche Hofmann e Bugg, come il Guillemard, sono portati, come si è visto, a ritenere la costituzione dei cianuri metallici secondo il tipo isonitrilico.

Adottando questi metodi di indagine ognuno vede adunque come non poteva da parte nostra trarsi alcun criterio sicuro da applicare allo studio dei due prussati isomeri, ed è solo percorrendo una nuova via che crediamo di essere riusciti *nel caso speciale* a dare una dimostrazione palese della isomeria nitrilica ed isonitrilica che a questi compete.

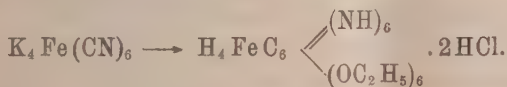
⁽¹⁾ Berichte, 40, 1772, 3759 (1907).

È ben nota la reazione scoperta da Pinner⁽¹⁾, consistente nella trasformazione dei nitrili in imidoeteri. Facendo agire HCl gassoso ben secco sopra un nitrile in presenza di un alcool anidro si forma l'imidoetere corrispondente sotto forma di cloridrato. Così ad es.: nel caso dell'acido cianidrico e di alcool etilico si ha il cloridrato del formimidoetere:



Più tardi Freund ha applicato questa reazione di Pinner ai gruppi CN contenuti nel ferro e ferricianuro di potassio, ottenendo un risultato tanto importante per quanto singolare⁽²⁾. Egli trovò cioè che tanto il ferro come il ferricianuro di potassio sono capaci di dare la reazione di Pinner, estensibile a tutti i sei gruppi CN contenuti in ognuno di essi.

Così ad es. per il prussiato giallo si ha:



L'edificio molecolare dei due prussati resiste come vedesi nel suo tipo, giacchè sono soltanto i sei gruppi CN che entrano in reazione, manifestando con ciò una certa indipendenza, contro l'ipotesi antiche di forme cicliche ammesse nella struttura dei prussati stessi. Prende in tal modo origine questo singolare imido etere del ferro che cristallizza splendidamente dalla soluzione alcoolica.

Noi abbiamo voluto sperimentare se il prussiato verde isomero ottenuto da Loke ed Edwards, posto in condizioni perfettamente identiche fosse in grado come il prussiato rosso di formare il ferro-imidoetere; tanto più che la reazione stessa di Pinner si compie blandamente, senza elevazione di temperatura, in ambiente anidro, vale a dire in condizioni favorevoli ad evitare trasformazioni isomeriche.

È perciò che abbiamo intrapreso le ricerche che verranno esposte nella Nota sotto indicata.

Chimica. — *Sopra un caso di isomeria di struttura nei cianuri metallici.* Nota di I. BELLUCCI e G. SABATINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(¹) Berichte, 10, 1889, (1877).

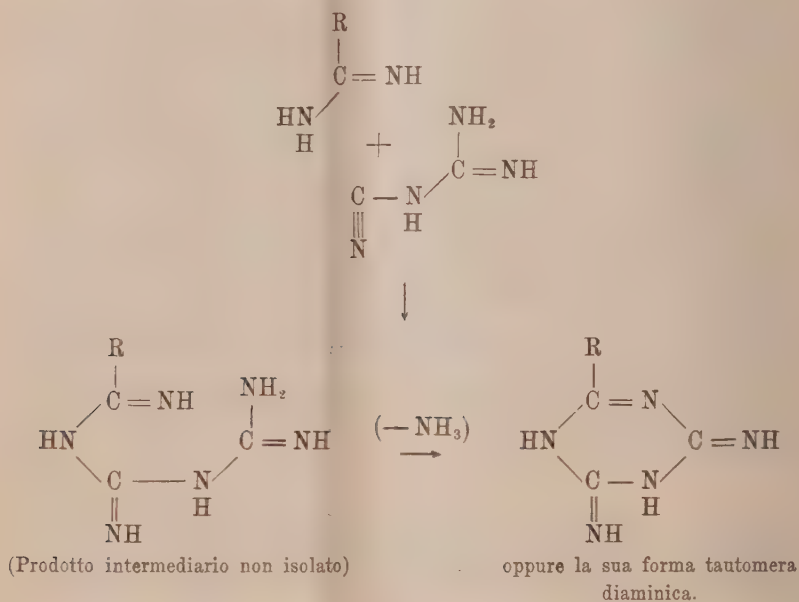
(²) Berichte, 21, 931, (1888).

Chimica. — *Azione delle amidine sulla cianguanidina* ⁽¹⁾. Nota preliminare di A. OSTROGOVICH, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

È noto che la cianguanidina addiziona facilmente l'ammoniaca e le amine, dando origine alla biguanide o alle biguanidi sostituite; d'altra parte condensando la cianguanidina coll'urea ⁽²⁾ o la guanidina ⁽³⁾, si ha nello stesso tempo eliminazione di una molecola d'ammoniaca, producendosi così la chiusura di un nucleo triazinico, con formazione, rispettivamente, di ammelina o di melamina.

Partendo da questi dati, ho fatto reagire la cianguanidina coll'acetamidina e la benzamidina, sperando appunto, di avere in primo luogo l'addizione e quindi l'eliminazione d'ammoniaca, con produzione di acetoguanamina e di benzoguanamina (metil- e fenil-diamino-triazina).

L'esperienza mi ha pienamente confermato queste previsioni e la reazione si può rappresentare, in modo generale, coi seguenti schemi:



⁽¹⁾ Questo lavoro e l'altro che segue erano pronti fino dall'aprile dello scorso anno, ma per diverse disgraziate circostanze, mi è stato impossibile di redigerli.

⁽²⁾ Smolka e Friedreich, *Monatsh. f. Ch.* IX, 701 (1888).

⁽³⁾ Id. *ibid.*, X, 93 (1889).

Spero, invero, che questo nuovo metodo di sintesi potrà divenire generale, non solo per le alchil-diamino-triazine, ma anche per quelle ariliche e soprattutto per queste ultime esso ha una grande importanza. È noto infatti che le alchil-guanamine (alchil-diamino-triazine), scoperte e studiate soprattutto dal Nencki ⁽¹⁾, si possono preparare anche in altri modi ⁽²⁾ e che, più o meno, esse si ottengono con un rendimento abbastanza rilevante. Per contro le aril-diamino-triazine rimasero sconosciute fino a che l'Elzanowski, applicando, dietro consiglio del prof. Ernst von Meyer, il metodo Nencki a qualche sale della guanidina con acidi monobasici arilici, riuscì ad ottenere la benzoguanamina (fenil-diamino-triazina), la saliciloganamina (p. ossifenil-diamino-triazina) e la fenilacetoguanamina (benzil-diamino-triazina). Lo studio di queste basi e di alcuni loro derivati formò una parte della sua tesi di laurea, sostenuta nel 1898 all'Università di Friburgo in Svizzera ⁽³⁾. Dal lavoro dell'Elzanowsky risulta che questo metodo, applicato ai sali della guanidina cogli acidi arilici, dà un rendimento assai scarso in guanamine, tantochè, partendo sempre da circa 90 gr. di benzoato di guanidina, non ha potuto ottenere che 6 a 9 gr. di benzoguanamina, vale a dire il 13-20 % del teorico; ancora peggiori risultati ha ottenuto dal fenilacetato di guanidina e cioè appena l'8 % del teorico.

Per contro il metodo, che descrivo in questa Nota, dà, almeno nei due casi sperimentati, dei rendimenti molto superiori e che giungono fino al 60-70 % del teorico.

METIL-DIAMINO-TRIAZINA.

Condensazione della cianguanidina coll'acetamidina.

Un miscuglio ben secco di 2 grammi di cianguanidina e di grammi 2.5 di cloridrato di acetamidina (calcolato gr. 2,16) si scalda a bagno di acido solforico. Verso 100° la massa comincia a rammollire, e a 130° tutto è fuso in un liquido incolore e trasparente. Si innalza allora la temperatura, agitando sempre col termometro, ma non si osserva alcun cambiamento nel liquido fino a che, verso i 210°, cominciano a svolgersi delle bollicine di

(¹) M. Nencki, Ber. VII, 776 e 1584 (1874); Idem, IX, 228 (1876); vedi anche i suoi allievi E. Bandrowski, Ber. IX, 240 e soprattutto C. Haaf, J. f. pr. Ch. [2] 43, pag. 75 (1891).

(²) E. Bamberger e W. Dieckmann, Ber. XXV, 534 (1892); vedi anche Otto Diels, Ber. XXXII, 694 e 1219 (1899).

(³) Debbo alla squisita gentilezza del prof. A. Bistrzycki, dell'Università di Friburgo, un esemplare della tesi dell'Elzanowski, che non si trova in commercio; colgo quindi con piacere quest'occasione per rinnovargli i miei più sentiti ringraziamenti. È da notare che le aril-diamino-triazine, ottenute dall'Elzanowski, non sono passate nella letteratura chimica perchè, come mi ha gentilmente comunicato il prof. Ernst von Meyer, questo lavoro dell'Elzanowski non è stato pubblicato ulteriormente.

ammoniaca. A 220° lo sviluppo è assai forte, e dopo poco si precipita un composto in cristallini bianchi (probabilmente il cloridrato di metil-diamino-triazina).

Si aumenta ancora, gradatamente, la temperatura fino a circa 230°, e si mantiene così 8 o 10 minuti; l'ammoniaca continua a svolgersi, e una parte del precipitato si discioglie. A questo punto si sospende il riscaldamento, si toglie la provetta dal bagno e si lascia freddare. L'operazione dura al massimo una mezz'ora.

Il prodotto freddato si scioglie facilmente e completamente in acqua calda, e per raffreddamento si rapprende in una massa gelatinosa bianca, caratteristica per i sali basici dalla metil-diamino-triazina. Siccome questi sali basici non cristallizzano che dopo un lungo riposo in seno al liquido e sono di più difficile purificazione, è preferibile di trasformare tutto il prodotto della reazione in sale neutro, sciogliendolo in acqua acidulata con acido cloridrico. Concentrando, se è necessario, questa soluzione cloridrica, dopo averla decolorata in caso di bisogno con un po' di carbone animale, cristallizza il cloridrato neutro di metil-diamino-triazina (2 grammi) sotto forma di aghi appiattiti, perfettamente incolori e riuniti in parte concentricamente. Dalle acque madri si può separare ancora una parte di questo cloridrato (circa gr. 0,6), peraltro in aghetti più piccoli e leggermente impuro per cloruro d'ammonio.

Il rendimento totale è del 65 al 70 % del teorico.

La metil-diamino-triazina è stata identificata con sicurezza non solo per la proprietà che ha di cristallizzare dall'acqua in laminette rombiche ⁽¹⁾, incolore, contenenti una molecola d'acqua di cristallizzazione, la quale si elimina spontaneamente all'aria; ma anche per mezzo del suo picrato, fusibile con decomposizione a 275° ⁽²⁾ e infine per mezzo della reazione colorata caratteristica che essa dà coll'iodio ⁽³⁾, reazione che ho scoperto sei anni or sono in seguito ad altre mie ricerche su questa base. Non ho quindi creduto necessario di farne l'analisi e mi sono limitato soltanto a dosare l'acido cloridrico nel suo cloridrato, col metodo del Volhardt, ottenendo risultati perfettamente concordanti col calcolato.

FENIL-DIAMINO-TRIAZINA.

Condensazione della cianguanidina colla benzamidina.

Per questa condensazione si può adoperare tanto il cloridrato di benzamidina con 2 molecole d'acqua di cristallizzazione, quanto il sale anidro,

⁽¹⁾ Vedi Haaf, loc. cit. pag. 84.

⁽²⁾ A. Ostrogovich, *Contribuțiune la studiul Metil-diamino-triazinei*. Bul. Soc. Sc. Bucarest, vol. XIV, pag. 54 (1905); Ref. in Chem. Centralbl. 1905, II, pag. 1358.

⁽³⁾ A. Ostrogovich, *Sur une réaction colorée caractéristique pour la Méthyl diamino-triazine*. Bull. Soc. Sc. Bucarest, XIV, pag. 317; Ref. in Chem. Centralbl. 1905, II, pag. 1360.

che si ottiene da quello idrato, mantenendolo, per un certo tempo, nel vuoto sopra acido solforico, come ha indicato il Pinner ⁽¹⁾. Se si adopera il sale idrato, è molto conveniente di asciugare, di tanto in tanto, con un rotolino di carta da filtro, le pareti della provetta in cui si fa la reazione, e ciò per impedire che l'acqua condensata ricada sulla massa fusa. In questo modo si impedisce quasi totalmente la formazione di benzonitrile che altrimenti si produce in quantità abbastanza rilevante, come si può riconoscere dall'odore pronunziato di mandorle amare, che si svolge durante il riscaldamento.

Grammi 2 di cianguanidina, mescolati intimamente con grammi 3,8 (calc. gr. 3,7) di cloridrato di benzamidina $+ 2 \text{H}_2\text{O}$, si scaldano a bagno d'acido solforico. A 50° la massa comincia a fondere; a 110° tutto è fuso e per innalzamento graduato della temperatura si elimina dapprima l'acqua di cristallizzazione contenuta nel cloridrato di benzamidina. Perciò si deve avere la precauzione anzidetta di asciugare di tanto in tanto le pareti della provetta, finchè l'acqua si sia completamente eliminata. A 180° la massa ingiallisce leggermente e comincia a svolgersi l'ammoniaca, che va aumentando col crescere della temperatura. Si continua ad innalzare la temperatura finchè il termometro, che serve anche da agitatore, arriva a 220° - 230° , mantenendola così circa cinque minuti, vale a dire finchè il liquido principia a intorbidarsi leggermente. Allora si toglie la provetta dal bagno e si continua ad agitare finchè tutto si sia rappreso in una massa cristallina.

L'operazione dura al massimo una mezz'ora.

Il prodotto così ottenuto si scioglie in acido cloridrico diluito caldo, evitando di aggiungerne un eccesso troppo grande; quindi si filtra e si alcalinizza leggermente con una soluzione concentrata di carbonato sodico o potassico, perlochè si precipita la base sotto forma di fiocchi cristallini bianchi. Nel caso che il liquido si sia riscaldato alquanto durante la neutralizzazione, si lascia anzitutto raffreddare completamente e poi si filtra alla pompa, lavando la sostanza con acqua fredda. Si ottengono così circa 3 grammi di base, vale a dire un rendimento di circa il 70 % del teorico.

La base così ottenuta si dimostra identica, per molte proprietà, alla benzoguanamina descritta dall'Elzanowski ⁽²⁾.

È infatti solubile in etere ed in alcool; dà un cloroplatinato in lunghi aghi poco solubili, di color giallo pallido, come pure un bicromato in aghi rosso arancione e, una volta ricristallizzata, fonde a 225° come ha trovato l'Elzanowski. La sola differenza che ho trovato in confronto con la descrizione che ne dà l'Elzanowski si è che la base da me ottenuta è alquanto solubile in acqua bollente, da cui per raffreddamento si depone sotto forma di aghettini sottili, mentre l'Elzanowski la descrive come sostanza amorfa.

⁽¹⁾ Die Imidoäther und ihre Derivate. Berlin 1892.

⁽²⁾ Vedi tesi di laurea pagg. 15-16.

Una determinazione di solubilità in acqua, tanto all'ebullizione quanto a freddo, mi ha dato i seguenti risultati:

Solubilità a caldo	0,6 %
" a freddo (22°)	0,06 %

Per maggiore sicurezza ho voluto preparare una certa quantità di questa sostanza seguendo il metodo dell'Elzanowski e cioè per distillazione del benzoato di guanidina ⁽¹⁾, ed ho potuto constatare infatti che anche in questo caso la base è solubile in acqua bollente e cristallizza in aghettini bianchi, perfettamente identici a quelli ottenuti precedentemente. L'identità delle due sostanze mi è stata infine confermata dal fatto che miscugli a proporzione diversa delle basi, ottenute coi due metodi, hanno sempre il punto di fusione di 225°.

Sciogliendo a caldo la fenildiaminotriazina in acido cloridrico diluito e lasciando freddare lentamente questa soluzione, si ottiene il cloridrato corrispondente, cristallizzato in aghi prismatici lucenti e perfettamente incolori. Esso è parecchio solubile in acqua calda, ma lo è molto meno a freddo e corrisponde alla formola $C_9 H_9 N_5 \cdot HCl + H_2O$.

D'altra parte sciogliendo la base in soluzione acquosa calda di acido picrico, si ottiene il pierato in aghetti sottili, di color giallo, fusibili a 255°-256° e corrispondenti alla formola $C_9 H_9 N_5 \cdot C_6 H_3 N_3 O_7$. Anche questo sale è discretamente solubile in acqua bollente; ma lo è assai poco in acqua fredda.

Questi due sali non sono stati ottenuti dall'Elzanowski. Le analisi di questi composti, come pure la descrizione di alcuni nuovi derivati di questa base saranno pubblicate, in una Memoria più estesa, nel bollettino della Società di Scienze di Bucarest.

Petrografia. — *Fase hawaiana dell'attività dell'Etna.* Nota del dott. G. PONTE, presentata dal Socio STRUEVER.

Batteriologia agraria. — *Sopra i metodi di misura delle attività microbiche del terreno agrario.* Nota di R. PEROTTI, presentata dal Socio G. CUBONI.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

⁽¹⁾ Non posso che confermare ciò che dice l'Elzanowski riguardo al benzoato di guanidina (Tesi di laurea pag. 15). Solo aggiungerò che questo sale è anche solubilissimo nell'alcool, ma è pochissimo solubile nell'etere acetico e nell'etilico.

Patologia. — *Il Ponos è Kala-azar*. Nota del prof. UMBERTO GABBI, presentata dal Socio B. GRASSI.

In talune isole dell'Arcipelago Greco, al sud del Pireo ed opposte al nucleo delle Cicladi — Hydra, Spetza, Erioni, Poros — una ventina di anni fa un medico di Atene richiamava l'attenzione sopra una malattia che colpiva i bambini e che era caratterizzata da questi sintomi: febbre ad andamento irregolare, non preceduta da netto periodo prodromico, non iniziante con brividi nè terminante in sudore; tumore di milza, di consueto assai notevole e solo dolente nei casi della malattia ad andamento molto rapido; tumefazione lieve dell'epate; anemia grave progressiva accompagnata, nelle ultime fasi della malattia, da epistassi, petecchie ed edemi; emaciazione assai rilevante, con astenia profonda.

La malattia è seguita in ogni caso da morte, che il più spesso si verifica per complicazioni delle vie digerenti (noma, dissenteria) e respiratorie (broncopolmoniti).

Alla illustrazione del quadro clinico non seguirono ricerche dirette ad investigarne le cause. Ma rivolsero l'attenzione alla malattia alcuni medici inglesi e francesi per vedere di stabilire se la malattia che era espressa da quella sindrome, identica in tutto e per tutto al Kala-azar, fosse identica anche nel germe generatore. Il dott. Williamson, nel « Journal of tropical Medicine and Hygiene » del 1909, afferma l'identità clinica delle due malattie, ma dichiara necessaria una puntura splenica. Il dott. Marchand, al Congresso internazionale di Budapest (1909) si dichiarò dell'identico avviso del medico inglese: essere cioè necessaria la puntura in discorso per stabilire se nel succo splenico è presente la *Leishmania Donovanì*, il germe generatore del Kala-azar. Dall'Istituto Pasteur era rivolto al sindaco ed ai medici di una di quelle isole viva preghiera perchè si facesse in un infermo la puntura splenica e si inviassero preparati a secco del succo ottenuto con la medesima. Ma le madri dei piccoli infermi si rifiutarono costantemente. In una serie di ricerche che sulla « Patologia tropicale dei paesi del bacino mediterraneo » vado svolgendo, mi proposi io pure di risolvere il problema se il « ponos » era, oppur no, Kala-azar. Mi sono perciò recato in una di quelle isole, a Spetza, insieme con un mio assistente e con un interprete (segretario del Consolato Italiano di Patrasso), ed ho potuto, grazie al vivo interessamento di un colto medico dell'isola, il dott. Diamantopoulo, pungere la milza di una bambina, certa Condojanni Teodosia, di anni 2, malata dal giugno 1910. Col succo splenico cavato dalla puntura ho fatto strisci su vetrini copri-oggetti: li ho lasciati, dopo disseccati, per 20 minuti in alcool metilico, e li ho quindi

colorati col Giemsa; nei preparati ho trovato tipici esemplari di *Leishmania Donovanii*. Il « *ponos* » è quindi *Kala-azar*.

Nella famiglia dell'inferma era morta della stessa malattia, alcuni anni prima, una sorellina. Il dott. Diamantopoulo, da 12 anni medico a Spetza, affermò che ogni anno muoiono bambini di questa malattia; che essi ammalano in primavera e che anche nelle vicine isole se ne trovano casi, e non pochi! Si verifica, in queste, quel che noi già constatammo nelle nostre isole Eolie ed in Sicilia e Calabria, e che esponemmo in precedenti nostre pubblicazioni.

Agronomia. — *Le rocce e le acque dell'Agro Romano rispetto alla calce.* Nota di G. DE ANGELIS D'OSSAT, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Fisiologia. — *Contributo alla Fisiologia del Labirinto.*
II. *Un metodo operativo per la distruzione dei canali semicircolari del cane.* Nota del dott. M. CAMIS, presentata dal Corrispondente V. ADUCCO.

Queste due Note saranno pubblicate nei prossimi fascicoli.

MEMORIE DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

1. A. OCCHIALINI. *I fenomeni luminosi all'inizio dell'arco.* Pres. dal Corrisp. BATTELLI.

2. M. PARRAVANO e G. SIROVICH. *I fenomeni di cristallizzazione nei sistemi ternari. I. Miscela ternarie isomorfe con una lacuna di miscibilità.* Pres. dal Socio PATERNÒ.

RELAZIONI DI COMMISSIONI

La Classe approva la inserzione nei volumi delle Memorie, dei seguenti lavori (salvo le consuete riserve), su proposta delle sottonotate Commissioni esaminatrici:

1. STRUEVER, rel., e VIOLA. Sulla Memoria del dott. E. TACCONI: *Note mineralogiche.*

2. STRUEVER e VIOLA rel. Sulla Memoria del prof. F. MILLOSEVICH: *Studi sulle rocce vulcaniche di Sardegna. II. Le rocce di Uri, Olmedo, Ittiri, Putifigari e delle regioni adiacenti.*

3. GRASSI, rel., e TODARO. Sulla Memoria del dott. G. BRUNELLI: *La spermatogenesi della Tryxalis. Divisioni maturative.*

4. ID. ID. Sulla Memoria del dott. G. NOÈ: *La spermatogenesi del Gigantorychus hirudinaceus.*

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario MILLOSEVICH presenta le pubblicazioni giunte in dono, segnalando quelle dei Soci: TARAMELLI, BERLESE, SILVESTRI, BOUSSINESQ, GREENHILL, LOCKYER; e dei signori ALESSIO, DE TONI, GIORDANO, GREGORY.

Il Socio VOLTERRA presenta un volume contenente gli *Scritti di G. Vailati (1863-1909)* e ne dà notizia, mettendo in rilievo il valore del compianto prof. Vailati, e la varietà e la importanza delle questioni da lui trattate con profonda dottrina.

Il Socio FILOMUSI-GUELFI si associa alle parole di lode e di rimpianto del Collega VOLTERRA, e si riserba di parlare, in una prossima seduta, degli scritti filosofici del Vailati.

CONCORSI A PREMI

Il Segretario MILLOSEVICH comunica il seguente elenco dei lavori presentati ai concorsi a premi del Ministero della P. I. per le *Scienze naturali*.

(Scadenza 31 dicembre 1910. — Due premi di L. 2000 ciascuno)

1. ARCANGELI ALCESTE. 1). « Contributo alle conoscenze della struttura minuta dello stomaco del *Box Salpa* L. secondo lo stato funzionale » (st.). — 2) « Per una migliore conoscenza della struttura e della distribuzione delle glandole nello stomaco di *Lacerta muralis* » (st.). — 3) « Einige histologische Beobachtungen über das Deckepithel des Oesophagus beim Meerschweinchen » (st.). — 5) « Osservazioni sulla cherotoialina » (st.). — 5) *Armadillidium Gestroi* B. L. Contributo alla migliore conoscenza di questo Isopode italiano » (st.). — 6) « La dentatura del *Carassius Auratus* L. » (st.). — 7) *Armadillidium Peraccai Tua* » (st.).

2. BALDUCCI ENRICO. 1) « Morfologia dello sterno degli Uccelli » (st.). — 2) « *L'Hylochoerus Gigliolii* » (st.).

3. BARONI EUGENIO. 1) « Supplemento generale al *Prodromo della Flora toscana di T. Caruel* », fasc. VI (st.). 2) « Sunti di zoologia e botanica per la 5^a classe ginnasiale » (st.). — 3) « Sunti di zoologia e botanica per la 2^a classe tecnica » (st.).

4. BELLINI RAFFAELLO. 1) « Osservazioni geomorfologiche sull'isola di Capri » (st.). — 2) « L'uomo preistorico nell'isola di Capri » (st.). — 3) « A proposito di alcune discussioni sull'origine dei conglomerati oligo-miocenici delle colline di Torino » (st.). — 4) « Sul *Pecten medius* Lam. citato da Philippi e Scacchi tra i fossili della regione Flegrea » (st.). — 5) « Études de Malacologie Napolitaine » (st.). — 6) « Revisione delle *Dentaliidae* dei terreni terziari e quaternari d'Italia » (st.).

5. BEZZI MARIO. 1) « Eine neue Aphobantus-Art aus dem palaearktischen Faunengebiete » (st.). — 2) « Simulidae, Bombylidae, Empididae, Syphidae, Tachinidae, Muscidae, Phycodromidae etc. » (st.). — 3) « Nomenklatorisches über Dipteren » (st.). — 4) « Sin die Dasyllis-Arten ausschliesslich in Amerika zu Heimat? » (st.). — 5) « Noterelle cecidologiche » (st.). — 6) « Eine neue brasilianische Art der Diptere ngattung Allognorta O. S. » (st.). 7) « Die Chionea der Alpen » (st.). — 8) « Rhagionidae et Empididae palaearticae novae ex Museo Nationali Hungarico » (st.). — 9) « Secondo contributo alla conoscenza del genere *Asarcina* » (st.). — 10) « Ditteri Eritrei raccolti dal dott. Andreini e dal prof. Tellini » (st.). — 11) « In memoria di Camillo Rondani » (st.). — 12) « Camillo Rondani. Zu seinem 100 jährigen Geburtstage » (st.). — 13) « Diagnoses d'espèces nouvelles de Diptères d'Afrique » (st.). — 14) « Einige neue paläarktische Erupis-Arten » (st.). — 15) « Diptera syriaca et aegyptia a cl. P. Beraud S. I. collecta » (st.). — 16) « La specie dei generi *Ceratitis*, *Anastrepha* e *Dacus* » (st.). — 17) « Gli scritti cecidologici del prof. A. Costa » (st.). — 18) « Eine neue Empidide aus Paraguay » (st.). — 19) « De specie altera dipterorum generis Townsenda Willist » (st.). — 20) « Beiträge zur Kenntnis der südamerikanischen Dipterenfauna » (st.). — 21) « Brasilianische Lonchaeiden gesammelt von A. A. Barbiellini » (st.). — 22) « Un nuovo genere di Asilidi dell'America Centrale » (st.). — 23) « Revisio systematica generis diptorum stichopogon » (st.). — 24) « Restaurazione del genere *Carpomyia* (Rond.) A. Costa » (st.). — 25) « Recensione dell'opera: *G. H. Verrall. British Flies* vol. V » (st.).

6. CACCIAMALI G. B. 1) « Studio geologico delle valli di Lodrino e Lumezzane » (st.). — 2) « Una falda di ricoprimento tra il lago d'Iseo e la Val Trompia » (st.). — 3) « Una frattura con sovrascorrimento in Val Camonica » (st.). — 4) « Studio geologico-vitico dei terreni delle plaghe della provincia di Brescia dove più estesamente è coltivata la vite » (st.).

7. CHELUSSI ITALO. 1) « Appunti petrografici sopra alcune rocce dell'Italia Centrale » (st.). — 2) « Sulla composizione mineralogica di alcune

arenarie dell'Ascolano " (st.). — 3) « Sulla presenza di minerali caratteristici in molte rocce mioceniche dell'Italia Centrale » (st.). — 4) « Osservazioni petrografiche sopra alcune sabbie della costa Toscana e della pianura Grossetana » (st.).

8. COLOZZA ANTONIO. « Studio anatomico sulle *Goodeniaceae* » (st.).

9. D'ONOFRIO ANGELO. « Colonie vegetali » (ms.).

10. GRIFFINI ACHILLE. 1). « Ortotteri raccolti da L. Fea nell'Africa occidentale. II. Fasmidi e Mantidi » (st.). — 2). « Studi sui Lucanidi. IV. Sulle forme priodonti dell'*Odontolabis brookeanus* e sulle forme cåpito di alcuni *Eurytrachelus* » (st.). — 3). « Descrizione di un nuovo Grillacride della Africa occidentale » (st.). — 4). « Phyllophorinae del Museo Civico di Storia Naturale di Genova » (st.). — 5). « *Phasgonouridae* africane del R. Museo di Storia Naturale di Bruxelles. Parti I a V » (st.). — 6). « Sopra alcune *Grillacris* malesi ed austro-malesi » (st.). — 7). « Sopra alcuni *Stenopelmatidi* e sopra alcune *Mecopodidi* malesi ed austro-malesi » (st.). — 8). « Descrizione di un nuovo Grillacride di Timor » (st.). — 9). « Intorno a quattro Grillacridi dell'America meridionale » (st.). — 10). « Intorno a due *Grillacris* di Birmania » (st.). — 11). « Sulle *Agroecinae* malesi ed austro-malesi del Museo Civico di Storia Naturale di Genova » (st.). — 12). « Note sopra alcuni Grillacridi » (st.). — 13). « Sopra alcuni Grillacridi del genere *Eremus-Brunner* » (st.). — 14). Le specie africane del genere *Gryllacris* Serv. Studio monografico ». — 15). « Sulla *Gryllacris genualis* Walker e sopra una nuova specie affine » (st.). — 16). « *Phasgonouridae* africane del R. Museo di Storia Naturale in Bruxelles. Parte VI » (st.). — 17). « Intorno ad alcune *Gryllacris* di Sumatra e di isole vicine » (st.). — 18). « Le *Gryllacris* papuane ad ali bicolori » (st.). — 19). « Intorno ad alcune *Gryllacris* del Musée Roy. d'Histoire Naturelle e del Musée du Congo, di Bruxelles » (st.). — 20). « Di una varietà della *Gryllacris laeta* Walker e sopra un esemplare anomalo di questa » (st.). — 21). Note sopra alcune *Phasgonouridae* del Congo » (st.). — 22). « Intorno ad una nuova *Gryllacris* di Madagascar » (st.). — 23). « Studi sui Grillacridi del Museo di Oxford. Parte I » (st.). — 24). « Two new species of *Gryllacris* in the University Museum, Oxford » (st.). — 25). Le *Gryllacris* descritte da C. Stål. Revisione ed osservazioni critiche » (st.). — 26). « Descrizione di tre nuove *Gryllacris* della Nuova Guinea » (st.). — 27). « Intorno a due Ortotteri saltatori raccolti a Sumatra dal dott. W. Morton » (st.). — 28). « Revisione dei tipi di alcune *Gryllacris* di Pictet et Saussure » (st.). — 29). « Studi sopra alcuni Grillacridi del Museo Nazionale di Budapest » (st.). — 30). « Revisione dei tipi di alcune *Gryllacris* descritte da Brunner, appartenenti al Museo di Storia Naturale di Ginevra » (st.). — 31). « Sulla *Gryllacris rubrinervosa* Serv., con appunti sul genere *Dibelona* Brunner e sulle *Gryllacris* americane » (st.). — 32). « Sopra alcune Grillacridi di varie collezioni » (st.). — 33). « Il

sottogenere *Papuogryllacris* » (st.). — 34). « Studi sopra alcune *Gryllacris* del Museum d'Histoire Naturelle de Genève » (st.). — 35). « Révision des types de certaines *Gryllacris* décrites par F. Walker, existant au Musée de Oxford » (st.). — 36). « Prospetto delle *Gryllacris* di Madagascar e delle isole vicine » (st.). — 37). « Prospetto delle *Gryllacris hyalino-fasciatae* » (st.). — 38, 39, 40). « Recensioni pubblicate nei fascicoli 4, 5 e 8 del giornale « *Natura* » (st.).

11. LORENZI ARRIGO. 1). *Geonomastica Polesana* » (st.). — 2). « Intorno alla caratteristica idrografica della pianura pedemorenica del Friuli » (st.). — 3). « Osservazioni sul cosiddetto *ghiaccio di fondo* dell'Adige » (st.). — 4). « La fauna; schizzo zoogeografico. (Estratto dalla « Guida delle Prealpi Giulie ») » (st.). — 5). « La provenienza e l'azione morfologica delle sorgenti nella pianura orientale del Friuli » (st.). — 6). « La provenienza delle acque e la regione sorgentifera del fiume Stella nel Friuli » (st.).

12. MARTEL EDOARDO. 1) « Su alcuni fenomeni osservati nelle Ombrellifere e nelle Papaveracee » (st.). — 2) « Contribuzione alla lichenologia del Piemonte » (st.). — 3) « Nuova contribuzione all'anatomia delle *Solanee* » (ms.).

13. NOELLI ALBERTO. 1). « Corso di scienze fisiche e naturali e d'igiene: vol. 1º, 2º, 3º e 6º » (st.). — 2). « Fisica, chimica, mineralogia e nozioni sulle principali sostanze alimentari ed industriali più comuni » (st.). — 3). « Nuove osservazioni sulla peronospora effusa (Grev.) Rabeuh » (st.). — 4). « Alcuni micromiceti dell'Ossola » (st.). — 5). « Il marciume del *Capsicum annuum* L. » (st.). — 6). « Articoli vari pubblicati nel « *Dizionario di cognizioni utili* » (st.).

14. ROVELLI COSTANTINO. 1) « La propagazione del calore solare nel lago di Como » (st.). — 2) « L'uragano del 23 luglio 1910 sulle finitime terre del Comasco e del Milanese » (st.).

15. SILVESTRI ALFREDO. 1) « Miliolidi trematoforate nell'Eocene della terra d'Otranto » (st.). — 2) « Fossili cretacei della contrada Calcasacco presso Termini-Imerese (Palermo) » (st.). — 3) « Nummuliti Oligoceniche della Madonna della Catena presso Termini-Imerese (Palermo) » (st.). — 4) « Lepidocicline Sannoisiane di Antonimina in Calabria » (st.).

16. VENEZIANI ARNOLDO. 1) « Una nuova teoria sulle cause della senescenza » (st.). — 2) « Sull'insegnamento della storia naturale nei licei e nei ginnasi » (st.).

17. VOGLINO PIETRO. « I nemici del pioppo canadese di Santena » (st.).

18. ZANCLA AURELIO. « Ricerche anatomo-patologiche in un caso di sordomutismo e contributo sperimentale allo studio del decorso della branca cocleare dell'VIII paio » (st.).

19. ZODDA GIUSEPPE. 1) « Sulle epatiche dell'Italia meridionale e della Sicilia conservate negli erbari del R. Orto botanico di Napoli » (st.). —

- 2) « Briofite sicule » (st.). — 3) « Sulla marchantia circumscribta di Bivona » (st.). — 4) « Primo contributo alla Briologia della provincia di Belluno » (st.). — 5) *Ophrys Lutea* Cav. forma *Pallens mihi* » (st.). — 6) « Entità nuove o importanti della Flora sicula » (st.). — 7) « Le laminarie indigene del Mediterraneo con speciale riguardo alla *L. Bulbosa* (Huds.) Lamour » (st.). — 8) « Effetti del terremoto del 28 dicembre 1908 sulla vegetazione nei dintorni di Messina » (st.). — 9) « Notizie briologiche sulla Italia meridionale » (st.). — 10) « Le briofite del messinese » (st.).

CORRISPONDENZA

Il Presidente BLASERNA comunica un invito della Università di Christiania, la quale nel prossimo settembre festeggerà il centenario della sua fondazione.

E. M.

OPERE PERVENUTE IN DONO ALL'ACCADEMIA

presentate nella seduta del 5 febbraio 1911.

- AGAMENNONE G. — Sui mezzi più acconci per la determinazione dello stato assoluto negli orologi delle Stazioni sismiche di 2° ordine (Estr. dal « Bollettino della Soc. Sismologica Ital. », vol. XIV). Modena, 1910. 8°.
- ALESSIO A. — Come si determina l'accelerazione della gravità (Estr. da « Rivista di Astronomia e Scienze affini », anno IV). Torino, 1910. 8°.
- Esperienze comparate sopra alcuni apparati gravimetrici e nuova determinazione della gravità relativa fra Genova e Padova, eseguite da A. Alessio e dal dott. G. Silva (giugno-agosto 1909). Osservazioni gravimetriche eseguite a Genova nel 1910 (marzo-aprile). Relazione. (Estr. da « Annali Idrografici », vol. VII). Genova, 1910. 8°.
- Istruzioni e tavole nautiche. Genova, 1909. 4°.
- L'evoluzione dell'Astronomia nautica (Estr. da « Rivista di Astronomia e Scienze affini », anno IV). Torino, 1911. 8°.
- BERLESE A. — Esperienze del 1910 contro la *Mosca delle olive*, eseguite sotto la direzione della R. Stazione di Entomologia agraria (Estr. dal « Redia », vol. VII). Firenze, 1911. 8°.
- BOUSSINESQ J. — Sur les principes de la Mécanique et sur leur applicabilité à des phénomènes qui semblent mettre en défaut certains d'entre eux (Estr. des « Annales scientif. de l'École Normale supér., tome XXVII). Paris, 1910. 8°.
- COLLARD A. — La vie et l'œuvre d'un astronome illustre, Jean-Virginus Schiaparelli (Estr. du « Ciel et Terre », 1910). Bruxelles, 1910. 8°.
- CORRÈA M. P. — Plantas fibrosas da restinga do estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1910. 8°.
- DE ANGELIS D'OSSAT G. — Applicazioni della Geologia. I. Parere sulle condizioni naturali della tenuta Fonte, territorio di Viterbo, agli effetti del vincolo forestale. Roma, 1911. 8°.
- DE TONI G. B. — Il R. Comitato Talassografico e gli studi della flora dei nostri mari. Padova, 1911. 8°.
- DUPARC L. — Les minéraux des Pegmatites des environs d'Antsirabé à Madagascar. Genève, 1910. 4°.
- Note préliminaire sur quelques gisements curieux de platine de l'Oural (Estr. des « Archives des Sciences phys. et natur. », tome XXX). Genève, 1910. 8°.
- GIORDANO F. — La vite perpetua (Estr. dal period. « Il Politecnico », 1899-1900). Milano, 1900. 8°.
- GIORDANO F. — Su alcune modalità di prova dei tubi e delle bombe per gas compressi. Un nuovo apparecchio per la misura delle deformazioni periferiche (Estr. dal giornale « L'Industria », vol. XXIV). Milano, 1910. 8°.
- GREGORY C. — Relation sur des procédés spéciaux pour la conservation à sec des végétaux et des animaux dans leurs formes, couleurs ed flessibilité. Rome, 1909. 8°.
- LOCKYER N. — On the Sequence of Chemical Forms in Stellar Spectra (Repr. from the « Proceedings of the Royal Society », vol. 84). 1910. 8°.
- LOVISATO D. — Una parola sul *Clypeaster Lovisatoi Cotteau* e specie nuove di *Clypeaster* ed *Echinolampas* (Estr. da « Palaeontographia Italica », vol. XVI). Pisa, 1910. 4°.
- LUCIANI L. — Per la riforma ortografica (Estr. dagli « Atti della Soc. Ital. per il

- progresso delle Scienze », 1910). Roma, 1910. 8°.
- MARTELLI G. — Descrizione e prime notizie di un nuovo zoocide, *Ceratitis Savastani* (mosca del capperò). Estr. da « Memorie della R. Accad. degli Zelanti, ser. 3ª, vol. VII). Acireale, 1910. 8°.
- Le *Pieris brassicae* L. e *rapae* L. parassite del *Capparis rupestris* Sm. (Estr. dalle « Memorie della R. Accad. degli Zelanti », 3ª ser., vol. VII). Acireale, 1910. 8°.
- RUFFINI A. — Ricerche anatomiche ed anatomo-comparate sullo sviluppo della pars periotico-mastoidea del temporale e sul significato dell'apofisi mastoide (Estr. da « Internationalen Monatschrift f. Anatomie u. Physiologie », Bd. XXVII). Leipzig, 1910. 8°.
- SADERRA MASÓ M. — Preliminary Notes on subterranean or seismic Noises. s. l. nec d. 4°.
- SILVESTRI G. — Contributo alla conoscenza dei Mirmecofili del Messico (Estr. dal « Bollettino del Labor. di Zool. gener. e agr. in Portici », vol. V). Portici, 1910. 8°.
- TARAMELLI T. — Le condizioni geologiche delle fonti termali di S. Pellegrino (Estr. da « Giornale di Geologia pratica », anno VIII). Perugia, 1910. 8°.
- VAILATI G. — Scritti di G. V. (1863-1908). Firenze, 1911. 4°.
- WANACH B. — Tafel der Werte $\frac{a \cdot b}{a + b}$ für alle zweistelligen Werte von a und b zur Berechnung der Gewichte von Summen, Differenzen, Mittelwerten usw. Potsdam, 1910. 8°.
-

